

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

**Utjecaj nanopunila na mehanička svojstva matrice
polimernih kompozita**

Marino Habulan

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

**Utjecaj nanopunila na mehanička svojstva matrice
polimernih kompozita**

Mentor:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, dipl. ing.

Student:

Marino Habulan

Zagreb, 2016.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Marino Habulan**

Mat. br.: 0035174845

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Utjecaj nanopunila na mehanička svojstva matrice polimernih
kompozita**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

Influence of nanoparticles on properties of polymer composite matrix

Opis zadatka:

Kompoziti s polimernom matricom predstavljaju sve češći konstrukcijski materijal. Dobra mehanička svojstva tih materijala postižu se uporabom različitih vrsta ojačala, ali se mogu dodatno poboljšati dodavanjem nanopunila u polimernu matricu.

U radu je potrebno dati pregled stanja i dosadašnjih istraživanja na području ojačavanja polimernih materijala s nanočesticama i njihove primjene kao matrice polimernih kompozita. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je izraditi uzorke polimernog materijala ojačanih s različitim udjelima nanopunila koristeći odgovarajuće tehnologije i postupke izrade.

Izradene uzorke potrebno je laboratorijski ispitati, a mikrostrukturu uzoraka analizirati i usporediti pomoću suvremenih metoda karakterizacije materijala.

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja potrebno je donijeti zaključke o utjecaju udjela nanopunila na osnovna mehanička svojstva i strukturu polimera te navesti potencijalne mogućnosti njihove primjene.

Zadatak zadan:

12. studenog 2015.

Rok predaje rada:

14. siječnja 2016.

Predviđeni datum obrane:

20., 21. i 22. siječnja 2016.

Zadatak zadao:

Prof.dr.sc. Zdravko Schauerl

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovom prilikom se zahvaljujem mentoru prof.dr.sc. Zdravku Schauperlu na savjetima, pomoći, sugestijama i na prilici za izradu ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem mr.sc. Ivi Mingi s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na neizmjerljivoj pomoći i sugestijama prilikom izrade ovog diplomskog rada. Bez njezine suradnje ovaj rad bi bio daleko teže izvediv.

Također od srca zahvaljujem Vesni Đurđi, Božidaru Bušetinčanu i Ivanu Vovku na konzultacijama i asistenciji kod mehaničkih ispitivanja.

Marino Habulan

SADRŽAJ

SADRŽAJ	1
POPIS SLIKA	3
POPIS TABLICA.....	4
POPIS OZNAKA	5
SAŽETAK.....	6
1. UVOD.....	7
2. NANOKOMPOZITI.....	9
2.1. RAZLIKE IZMEĐU NANOKOMPOZITA I MIKROKOMPOZITA.....	10
2.2. PRIPRAVA I STRUKTURA SUSTAVA NANOCJEVČICA/POLIMER.....	12
2.3. POLIMERNA MATRICA	16
2.3.1. POLIESTERSKA SMOLA	17
2.4. NANOPUNILA	18
2.4.1. NANOVLAKNA I NANOCJEVČICE.....	18
2.4.1.1. STRUKTURA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA.....	18
2.5. PROCESI PRIPRAVE NANOCJEVČICA	22
2.6. MODIFIKACIJA POVRŠINE NANOCJEVČICA	24
Mehanizam nekovalentne modifikacije	25
Mehanizam kovalentne modifikacije	26
2.7. SVOJSTVA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA OJAČANIH UGLJIČNIM NANOCJEVČICAMA	26
2.7.1. MEHANIČKA SVOJSTVA	27
2.7.2. ELEKTRIČNA VODLJIVOST	28
2.7.3. FIZIKALNA SVOJSTVA	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. SINTEZA	29
3.1.1. KALUP	30
3.1.2. IZLIJEVANJE	31
3.2. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA.....	33
3.3. ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA	34
3.3.1. UDARNI RAD LOMA.....	34
3.3.2. TVRDOĆA	36
4. REZULTATI	38
4.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)	38
4.2. REZULTATI DOBIVENI UDARNOG RADA LOMA	39
4.3. TVRDOĆA	41
4.4. MIKROSTRUKTURA	43
5. RASPRAVA.....	45
5.1. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma.....	45
5.2. Rezultati mjerenja tvrdoće	46
6. ZAKLJUČAK.....	48

LITERATURA.....	50
-----------------	----

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura kompozita.....	9
Slika 2. Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini idealno dispergiranih čestica[4]	11
Slika 3. Odnos broja i veličine čestica [4].....	11
Slika 4. Međufaza nanočestice unutar polimerne matrice [4].....	12
Slika 5. Moguće kombinacije raspodijeljenosti i disperzije punila.....	13
Slika 6. Nanocjevčice: a) jednoslojna i b) višeslojna [10]	19
Slika 7. Različiti tipovi nanocjevčica s jednom stjenkom: a) kiralna – „fotelja“, b) kiralna – „cik cak“, c) akiralna	20
Slika 8. Oblici formiranja nanocjevčica s jednom stjenkom [11]	21
Slika 9. Laserska ablacija [6]	22
Slika 10. Pražnjenje električnog luka [6]	23
Slika 11. Kemijsko taloženje iz parne faze [6].....	24
Slika 12. Postupci modifikacije površine nanocjevčica: a) nekovalentna modifikacija π - π interakcijama, b) kovalentna modifikacija, c) nekovalentna modifikacija polimernim omotom [6]	25
Slika 13. Omotavanje površine SWNT nekovalentnim polimernim omotom [4].....	25
Slika 14. Otopine poliestera s različitim udjelima ugljičnih nanocjevčica u uređaju za ultrazvuk ISKRA UZ 4F	29
Slika 15. Priprema za umješavanje višeslojnih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT) u tarioniku	30
Slika 16. Kalup premazan slojem paste za odljepljivanje.....	30
Slika 17. Uzorak s 0,1 % udjela nanopunila u procesu polimerizacije	31
Slika 18. Uzorci nakon vađenja iz kalupa:a) 0-ti uzorak (čisti polimer), b) uzorak s 0,1% udjela nanopunila, c) uzorak s 0,2% nanopunila, d) uzorak s 0,5% nanopunila ...	32
Slika 19. DSC analizator Mettler Toledo	33
Slika 20. Princip mjerenja razlike u temperaturama DSC uređajem [13].....	34
Slika 21. Epruvete za udarni rad loma: a) epruvete uzorka 0, b) epruvete s 0,1 %, 0,2 % i 0,5 % udjela nanopunila	35
Slika 22. Charpyjev bat	35
Slika 23. Tvrdomjer.....	37
Slika 24. Prikaz endotermnih i egzotermnih procesa u uzorcima PE 0, PE 0,1, PE 0,2 i PE 0,5.	38
Slika 25. Mikrostruktura uzorka s 0 % udjela nanopunila	43
Slika 26. Mikrostruktura uzorka s 0,1 % udjela nanopunila	43
Slika 27. Mikrostruktura uzorka s 0,2 % udjela nanopunila	44
Slika 28. Mikrostruktura uzorka s 0,5 % udjela nanopunila	44
Slika 29. Srednje vrijednosti žilavosti (+/- standardna devijacija).....	45
Slika 30. Tvrdće ispitivanih uzoraka.....	46

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednosti temperature tališta određene DSC metodom u uzorcima.....	39
Tablica 2. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0 % udjela nanopunila	39
Tablica 3. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0,1 % udjela nanopunila	39
Tablica 4. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0,2 % udjela nanopunila	40
Tablica 5. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0,5 % udjela nanopunila	40
Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0 % udjela nanopunila	41
Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0,1 % udjela nanopunila	41
Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0,2 % udjela nanopunila	42
Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0,5 % udjela nanopunila	42

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
F	N	Sila
h	m	Dubina prodiranja
b	m	Duljina
D	m	Promjer
H	N/m ²	Tvrdoća
K	J	Žilavost
T_g		Staklište
T_m		Talište
C_h		Kiralni vektor
\vec{a}_1, \vec{a}_2		Jedinični vektori
m_1, m_2		Koeficijenti smjerova pravaca
Θ		Kut kiralnosti
PF		Fenol – formaldehidna smola
UF, MF		Aminoplasti
VE		Vinil – ester
PI		Poliimidi
PUR		Poliuretanska smola
NT		Nanocjevčica
CNT		Ugljična nanocjevčica
SWNT		Jednostjenčana nanocjevčica
MWNT		Višestjenčana nanocjevčica
SWCNT		Jednostjenčana ugljična nanocjevčica
MWCNT		Višestjenčana ugljična nanocjevčica
CVD		Kemijsko taloženje iz parne faze
DSC		Diferencijalna pretražna kalorimetrija

SAŽETAK

U ovom radu je opisan postupak proizvodnje polimernih nanokompozita s poliesterskom smolom kao matricom i višeslojnim ugljičnim nanocjevčicama kao punilom u otvorenom kalupu. Zbog značajnih poboljšanja mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava, pri izrazito malim udjelima nanopunila, dolazi do porasta interesa za nanokompozitima u brojnim industrijskim granama, ali također i u znanosti. Za potrebe rada proizvedeno je 4 uzoraka, od kojih je jedan uzorak bez nanopunila, dakle čista poliesterska smola, dok su preostala tri uzorka nanokompoziti s masenim udjelima nanopunila od 0,1, 0,2 i 0,5%. Nakon pripreme smjese polimera i punila, metodom pripreme iz otopine uz dodatak 2% katalizatora, provedena je polimerizacija u kalupu pri čemu su dobiveni uzorci dimenzija 220 mm x 220 mm x 2 mm. Ispitana je tvrdoća i žilavost uzoraka. Najveću vrijednost tvrdoće pokazuje uzorak bez nanopunila, dok je vrijednost tvrdoće uzorka s 0,1 tek neznatno manja. Kod rezultata žilavosti najveću vrijednost pokazuje uzorak s 0,2% nanopunila, gotovo četiri puta veću od uzorka bez nanopunila. Toplinska svojstva dobivenih kompozita ispitana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC.

Ključne riječi: nanotehnologija, nanokompoziti, ugljične nanocjevčice

1. UVOD

Polimeri su višenamjenski materijali s jedinstvenim svojstvima kao što su niska gustoća, istezljivost, jednostavno oblikovanje itd. [1]. Ipak, većina mehaničkih svojstava čine polimere manje konkurentnima kod proizvodnje nekih proizvoda (npr. dijelovi pod jakim opterećenjem). Iz tog razloga se kontinuirano traže načini kako poboljšati svojstva polimera. Isprva se pokušalo miješanjem različitih vrsta polimera što je rezultiralo samo djelomičnim poboljšanjem svojstava. Naposljetku se polimerima počelo dodavati različite vrste organskih i anorganskih punila. Takvi novo dobiveni vlaknima ojačani kompoziti s polimernom matricom po svojstvima su bili usporedivi s metalnim materijalima uz znatno manju masu, zbog čega su uvelike pronašli primjenu u zrakoplovnoj, brodograđevnoj industriji, industriji sportske opreme i sl.. S druge strane, problem je postala obrada ovakvih kompozita, radi čega se pribjegava smanjenju dimenzija čestica punila, a što je ujedno rezultiralo povećanjem troškova, no s druge strane i smanjenjem volumnog udjela punila u kompozitu.

Pojedini nanomaterijali proizvode se već niz godina. Čestice čađe, koje su nanometarskih veličina i rabe se u gumenim pneumaticima, proizvode se više od stoljeća. SiO₂ i ostali oksidi (Ti, Al, Zr) proizvode se kao nanomaterijali više od pola stoljeća i rabe kao tiksotropni agensi u pigmentima i kozmetici. U novijim primjenama dolaze u prašcima za poliranje u industriji mikroelektronike. No, proizvodnja novih nanomaterijala za niz različitih namjena je još uvijek na laboratorijskoj razini (manje od 10 kg po danu) [1].

Polimerni nanokompoziti su novi pripadnici skupine kompozitnih materijala koji zbog svojih specifičnosti i još uvijek neistraženih mogućnosti privlače pozornost kako industrije, tako i znanosti. Nanočestice koje su dimenzijama 10 000 puta manje od promjera ljudske kose omogućuju iznimno veliku specifičnu površinu prijanjanja s matricom u odnosu prema malom volumnom udjelu, pri čemu se značajnije povećava čvrstoća uz jednaku ili bolju žilavost. Također raste i otpornost na utjecaj kisika i temperaturna ovisnost, propusnost i karakteristična svojstva, kao što je samogasivost. Nanopunila koja pokazuju najbolje karakteristike u kombinaciji s polimernim matricama su ugljične nanocjevčice zbog iznimnih mehaničkih i električnih svojstava.

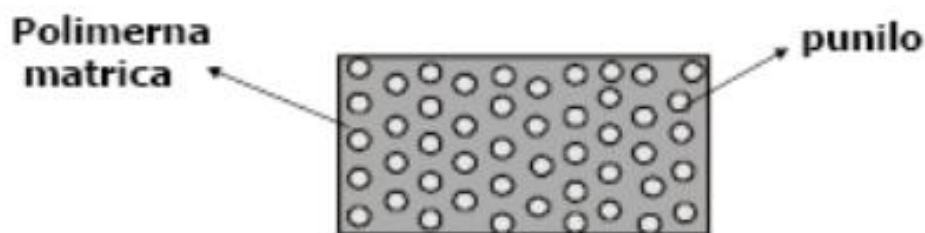
Veličina dodirnih površina i međupovršina ključna je u nanomaterijalima. Smanjenjem veličine čestica raste omjer između broja atoma na površini i onih u masi (volumenu) pa nanočestice mogu biti mnogo reaktivnije i djelotvornije kao npr. katalizatori ili kao

punila/ojačala u kompozitnim materijalima. Zahvaljujući disperziji punila na nanorazini, kompozitni materijali pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom (povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost, električna i optička aktivnost i dr.). Primjenom nanomaterijala pri detekciji zagađivala u okolišu i njihovu uklanjanju te u projektiranju čistijih industrijskih procesa može se i poboljšati stanje u okolišu [1].

Pretpostavlja se da će se tijekom sljedećih nekoliko godina bitan komercijalni učinak osjetiti na tržištu nanočestica za kozmetiku te za potrebe u automobilskoj industriji (katalizatori, baterije, čipovi), dok se u sljedećih 10-ak godina očekuje komercijalizacija naprava za pohranu podataka [1].

2. NANOKOMPOZITI

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi koji se sastoje od polimerne matrica kao kontinuirane faza sustava, i punila (anorganska komponenta) kao diskontinuirane faze sustava [4], prikazano na slici 1.



Slika 1. Struktura kompozita

Polimernim materijalima se dodaju prirodne ili sintetske čestice s ciljem poboljšavanja svojstava polimernog materijala, pri čemu je moguće kontrolirati konačna svojstva odabirom faza sustava.

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadržavaju polimer i anorgansku komponentu kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Sitne čestice imaju mnogo veću aktivnu površinu u odnosu na njihov obujam, što povišuje kemijsku aktivnost i povećava topivost u vodi [2].

Nanotehnologije pružaju mnogobrojne mogućnosti razvoja materijala poboljšanih svojstava za primjene npr. u elektronici, optoelektronici, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima. Nanostrukturirani materijali se ponašaju bitno različito od mikrostrukturiranih. Tako npr. mnogo sitnija zrna u strukturi rezultiraju većom gustoćom, nekoliko puta višim vrijednostima mehaničkih svojstava (čvrstoće, tvrdoće, duktilnosti i sl.) kao i neočekivanim kombinacijama drugih svojstava (metali mogu postati poluvodiči ili mijenjati izvornu boju, keramika postati savitljiva ili prozirna kao staklo itd.) [3].

2.1. RAZLIKE IZMEĐU NANOKOMPOZITA I MIKROKOMPOZITA

Danas je dosegnut maksimum u razvoju polimernih kompozita s mikropunilima. Dodatak mikropunila obično rezultira u narušavanju nekih svojstava (porast mase, porast krutosti, narušavanje prozirnost). Novi pomak u mogućnostima i primjeni kompozita omogućuju istraživanja u području nanokompozita, koje se danas intenzivno razvija.

Značajne razlike između mikro i nanokompozita proizlaze iz [4]:

1. VELIČINE ČESTICA PUNILA
2. VELIČINE MEĐUPOVRŠINE
3. MORFOLOGIJE KOMPOZITA
4. UDJELA MATRICE U MEĐUFAZNOM SLOJU

1. RAZLIKA U VELIČINI ČESTICA PUNILA

Neke od razlika u svojstvima između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze jednostavno iz razlika u veličini čestica punila. Male čestice ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja, pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kompozita.

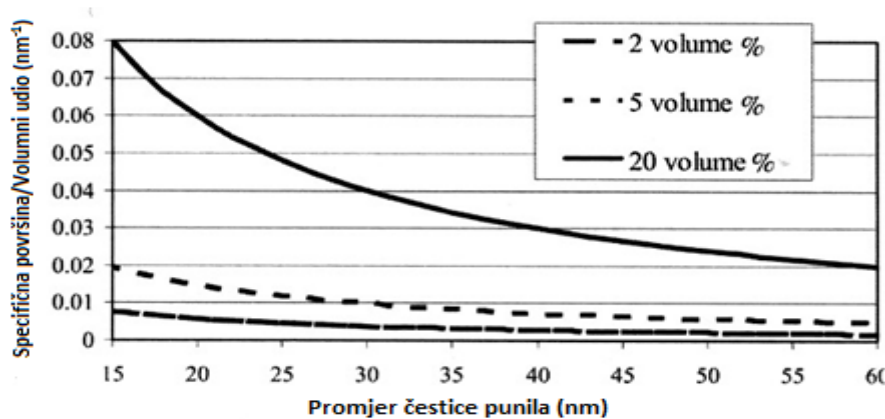
Mala veličina čestica može utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Npr. ugljične nanocjevčice s jednostrukom stjenkom su u osnovi molekule bez grešaka u strukturi pri čemu modul elastičnosti može doseći vrijednosti do 1 TPa, i čvrstoće do 500 GPa [4].

Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na makrorazini nisu podesive za rukovanje ali mogu se kombinirati s polimerom. Tako se može dobiti optički kvalitetan materijal dobiven jednostavnom proizvodnjom.

2. VELIČINA MEĐUPOVRŠINE

Međupovršina je ključno mjesto u kompozitnim sustavima između polimera i punila gdje se uspostavljaju interakcije (disperzne polarne ili kemijske veze), a dimenzionalno odgovara veličini specifične površine čestica punila. O jačini ovih međudjelovanja ovisi da li će međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju. Na osnovi interakcija u međupovršinskom sloju mogu se kontrolirati svojstva kompozita.

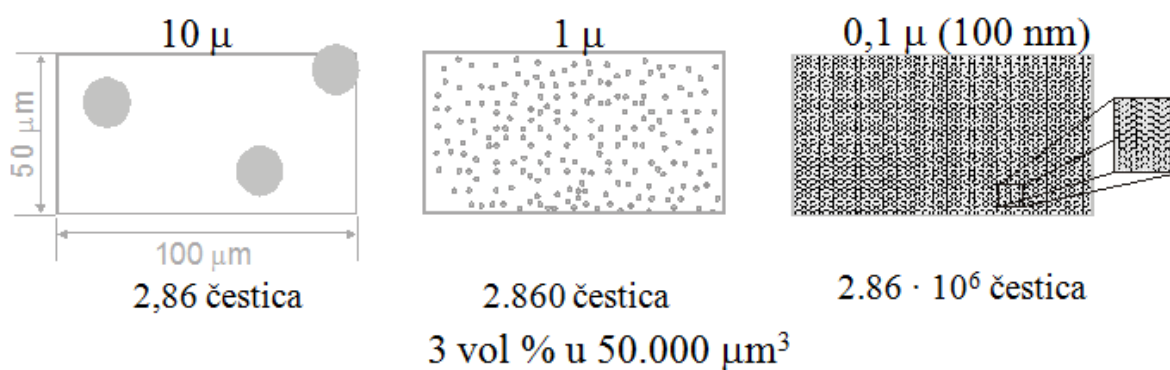
Za isti volumni udio nano punilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta (veću međupovršinu) sa okolnom polimernom matricom, što je vidljivo na slici 2:



Slika 2. Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini idealno dispergiranih čestica[4]

3. MORFOLOGIJA KOMPOZITA

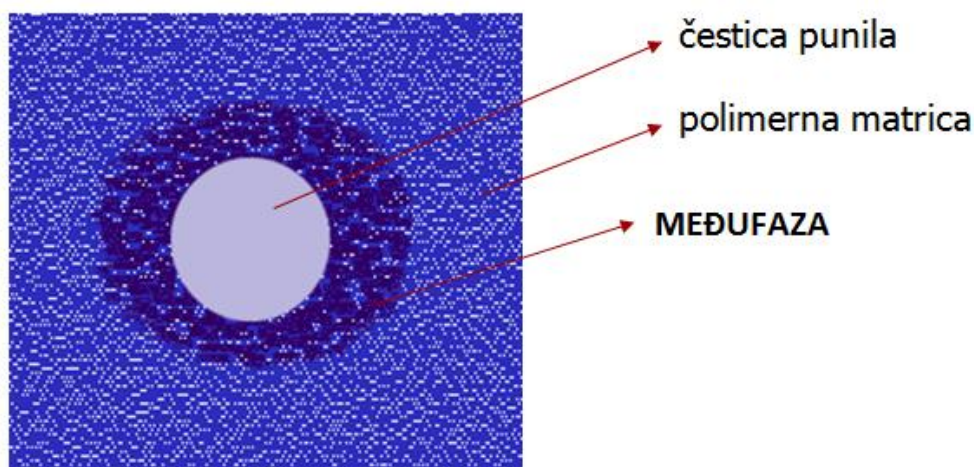
Za isti volumni udio, smanjenjem dimenzija čestica punila u polimernoj matrici dolazi do značajnijih promjena u morfologiji višefaznih kompozita. Povećava se broj čestica punila u sustavu i smanjuje se udaljenost između česticama, kako je prikazano na slici 3.



Slika 3. Odnos broja i veličine čestica [4]

4. UDIO MATRICE U MEĐUFAZNOM SLOJU

Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na svaki slijedeći sloj polimernih molekula dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Kontakt između faza sustava je trodimenzionalan i definira se kao međufazni sloj (međufaza), a koji može biti debljine od 2 do 50 nm [4], prikazano na slici 4.



Slika 4. Međufaza nanočestice unutar polimerne matrice [4]

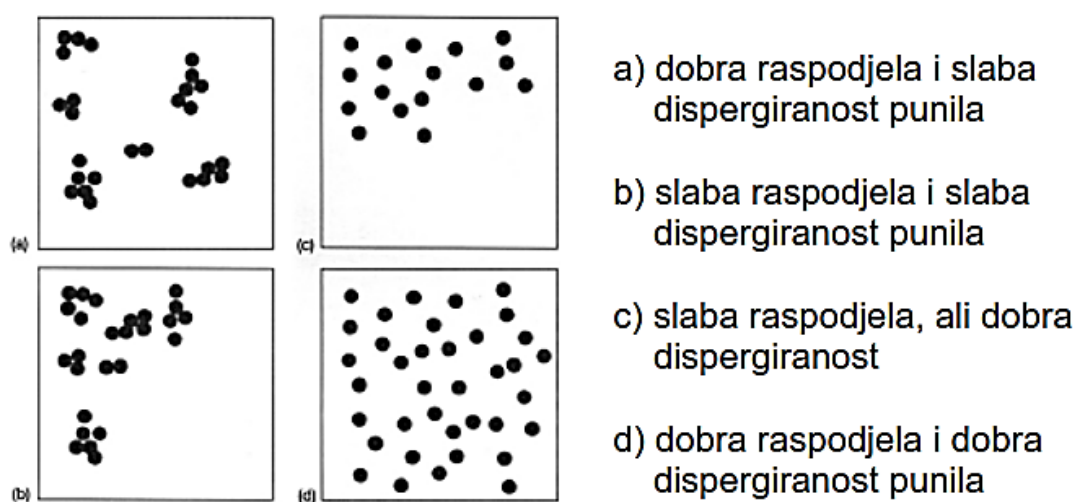
U odnosu na sustave s mikro punilima, u nanokompozitnim sustavima je znatno veći udio matrice u međufaznom sloju. Npr. za 15 nm čestice i volumni udio punila 10%, razmak među česticama je oko 10 nm [4].

2.2. PRIPRAVA I STRUKTURA SUSTAVA NANOCJEVČICA/POLIMER

U posljednje vrijeme, polimerni nanokompoziti su postali glavno područje istraživanja brojnih znanstvenika na području kompozita. Razna istraživanja su pokazala da nanopunila uvelike poboljšavaju mehanička svojstva kompozita u odnosu na mikropunila zbog većeg omjera specifične površine i volumenskog udjela nanopunila u kompozitu, pri čemu dolazi do stvaranja jačih interakcija između matrice i punila.

Značajni utjecaj na svojstva nanokompozita imaju i dimenzije, površina, oblik, disperzija i homogenost nanopunila. Uslijed manjih dimenzija čestica punila, već pri malim volumnim udjelima ($<1\%$) punila u polimernoj matrici osigurava se stvaranje snažnih interakcija koje direktno rezultiraju poboljšanjem mehaničkih, optičkih i električkih svojstava [5].

Osnovni zahtjev pri pripravi nanokompozita je jednolika raspodjela i dispergiranost punila, prikazano na slici 5. Raspodjela punila opisuje homogenost kroz uzorak, dok dispergiranost punila opisuje razinu aglomeriranosti punila.



Slika 5. Moguće kombinacije raspodijeljenosti i disperzije punila

Aglomerati i druge uključine (nečistoće) smanjuju efikasnost kojom nanocjevčice prenose naprezanje kroz sustav.

Za postizanje efektivnih svojstava kompozita nužna je dobra raspodijeljenost i dispergiranost nanocjevčica u polimernoj matrici i optimalne međufazne interakcije između nanocjevčica i polimerne matrice, što osigurava učinkovit prijenos naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja između faza sustava.

Nanocjevčice imaju veliku sklonost stvaranju aglomerata zbog velike specifične površine što se može poništiti snažnim miješanjem neočvrnulog polimera, ali takav postupak može dovesti do stvaranja grešaka u strukturi nanocjevčica, zbog čega je veliki izazov proizvesti kvalitetno dispergiranu kompozitnu tvorevinu. Modifikacija površine nanocjevčice

omogućuje kvalitetnu disperziju, ali dugoročna stabilnost nanokompozita je još uvijek problem [6].

Načini pripreme sustava polimer/CNT su:

- Priprava iz otopine
- Miješanje u masi polimera
- Miješanje u talini
- In situ polimerizacija

PRIPRAVA IZ OTOPINE

Ovim načinom pripremljeni su brojni nanokompoziti sa plastomerima i duromerima. Za proizvodnju kompozitnih proizvoda malih dimenzija na osnovi duromera daljnje faze procesa proizvodnje su sušenje disperzije na staklenoj podlozi i nanošenje duromera direktno na tanki sloj nanocjevčica. Nedostatak je što u procesu isparavanja može doći do reaglomeracije nanocjevčica, kao i moguće zaostajanje otapala [6].

Priprava nanokompozita iz otopine odvija se u dvije faze [4] :

1. miješanje polimera i nanocjevčica u otapalu - snažno miješanje i/ili sonifikacija,
2. kontrolirano isparavanje sa ili bez vakuma.

MIJEŠANJE U MASI POLIMERA

Provodi se homogenizacija krutog polimera i nanocjevčica u različitim vrstama mlinova bez prethodnog taljenja polimerne matrice. Velika je mogućnost porozne strukture zbog zaostalih mjehurića zraka što smanjuje mehanička svojstva [7].

MIJEŠANJE U TALINI

Ovaj postupak omogućava pripravu s polimerima koji su netopljivi u uobičajenim otapalima. Za industrijsku uporabu, miješanje u talini je najbolja opcija zbog mogućnosti visokoserijske proizvodnje, ali i nižih troškova. Pogodan je za semikristalinične polimere koji omekšavaju zagrijavanjem iznad temperature taljenja.

Optimizacija temperature je od velike važnosti. Miješanje se nužno odvija pri povišenoj temperaturi što omogućuje kvalitetniju disperziju nanocjevčica zbog snižavanja viskoznosti polimera, s time da previsoka temperatura može degradirati svojstva polimera. [7]

IN SITU POLIMERIZACIJA

Sintetiziranje polimera u prisutnosti nanopunila. Dobiveni nanokompozit se sastoji od nanocjevčica na čije su površine graftirani (nadodani) polimerni lanci i “slobodnih” polimernih lanaca. Mala veličina monomernih molekula omogućava znatno bolju homogenost nanokompozita nego u sustavima pripremljenim miješanjem nanocjevčica i polimera iz otopine. Moguća je priprava nanokompozita s velikim masenim udjelom nanocjevčica [7].

Punila posjeduju sljedeća svojstva: veća krutost od polimerne matrice, velika specifična čvrstoća, mogućnost kvalitetnog vezivanja čestice s matricom i što manje dimenzije čestica. Smanjenjem dimenzija smanjuje se i mogućnost nastanka nepravilnosti u kompozitu kao što su uključci ili aglomerati čestica.

2.3. POLIMERNA MATRICA

Svaki materijal u koji se obradom može inkorporirati punilo predstavlja potencijalu kompozitnu matricu. U daleko najvećoj uporabi su polimerne matrice koje se dijele po svojstvima primjene na [4]:

A) poliplaste:

- plastomeri
- duromeri

B) elastomere

C) vlakna

D) premaze, ljepila, veziva, funkcionalne polimere: katalizatore, ionske izmjenjivače, elektro-vodljive polimere...

Najraširenija skupina polimera koja se koristi kao kompozitna matrica su duromeri u obliku smole koja se najprije otapa u tvarima za otapanje i umrežavanje (npr. stiren), nakon čega se otopini dodaje peroksid koji se pri povišenim temperaturama ili posredovanjem ubrzavala raspada u radikale i potiče reakciju polimerizacije uz umrežavanje [8].

Kao osnovni sastojci za proizvodnju ojačanih duromernih tvorevina upotrebljavaju se nezasićeni poliesteri (UP) i epoksidi (EP), kao i skupina tvorevina na bazi silikonskog kaučuka i tvorevine načinjene od poliuretana.

Na kvalitetu duromera u vremenu do prerade, kao i na postojanost pri zagrijavanju utječe količina katalizatora i način njihovog umješavanja. Prema načinu dobivanja, duromere je moguće podijeliti u tri skupine [8]:

1. temperaturno aktivirani sustavi,
2. katalizatorom aktivirani sustavi
3. duromerni sustavi aktivirani umješavanjem

Vrijeme upotrebe i geliranja utječe na moguće vrijeme praoblikovanja smjese prije nego što završi proces očvršćivanja.

TEMPERATURNO AKTIVIRANI SUSTAVI

Na ulazu u proces, većina duromernih sustava se nalazi u čvrstom stanju (granule, prah). Izlaganjem visokim temperaturama aktivira se kemijska reakcija čija je posljedica polimerizacija i umrežavanje, a koje omogućuju očvršćivanje, pri čemu se stvara trodimenzionalna molekularna mreža. Najčešći topline aktivirani sustavi su fenol-formaldehidni sustavi (PF), aminoplasti (UF, MF), i neki tipovi nezasićenih poliestera (vinil-ester (VE), neki epoksidi (EP) i poliimidi (PI)) [8].

KATALIZATOROM AKTIVIRANI SUSTAVI

Dodavanjem odgovarajuće količine katalizatora kapljevitoj duromernoj smoli započinje kemijska reakcija čija je posljedica stvaranje trodimenzionalne molekulske mreže. Brzina očvršćivanja ovisi o vrsti i količini katalizatora. Mnogi se duromerni sustavi mogu umrežiti pri sobnoj temperaturi, zbog čega su adekvatni za preradu lijevanjem kao i za pravljenje kompozita. Primjer katalizatorom aktiviranih duromernih sustava su nezasićene poliesterske smole (UP) [8].

DVOKOMPONENTNI DUROMERNI SUSTAVI

Kod sustava koji se sastoje od dvije kapljevite komponente, miješanjem komponenta u određenim omjerima započinje očvršćivanje, a koje se može ubrzati povišenjem temperature. Ovi sustavi su brzo reaktivni zbog čega zahtijevaju brzo umješavanje te su pogodni za preradu reakcijskim injekcijskim prešanjem. Primjer ove skupine su poliuretanska smola (PUR) i neki epoksidi (EP) [8].

2.3.1. POLIESTERSKA SMOLA

Nezasićena poliesterska smola (UP) sastoji se od relativno kratkih polimernih lanaca, koji su nastali reakcijom između difunkcionalnih kiselina ili anhidrida i difunkcionalnog alkohola [9].

Molekule nezasićene poliesterske smole imaju umjerenu molekulnu masu i dvostruke veze, pa su pogodne za umrežavanje. Monomeri imaju sposobnost reagiranja s nezasićenom poliesterskom molekulom, pri čemu nastaje molekulna mreža. Za očvršćivanje, odnosno za reakciju ovih dvaju sastavnih elemenata potrebna je toplota ili katalizator. Zahvaljujući niskoj

viskoznosti obiju sastavnih komponenti, poliesteri su pogodni za impregniranje ojačavala (roving, mat, vlakna...) i stvaranje kompozita [9].

2.4. NANOPUNILA

Prema dimenzijama, postoji nekoliko vrsta nanopunila [4]:

- Nanovlakna i nanocjevčice
- Pločasta punila
- Istoosna punila
- Kvantne točke

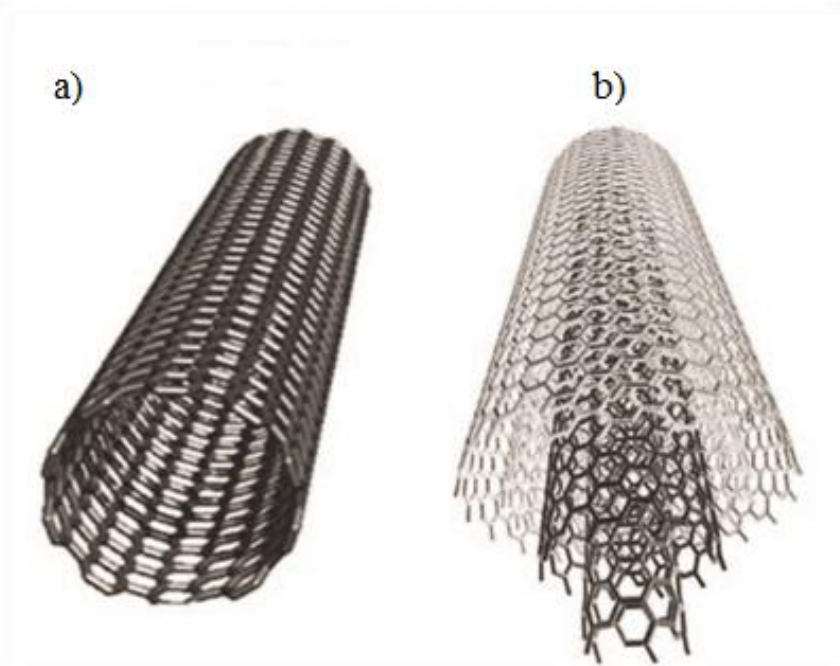
2.4.1. *NANOVLAJNA I NANOCJEVČICE*

Nanovlakna i nanocjevčice punila imaju promjer manji od 100 nm, a omjer dimezija duljine i promjera $l/d = 1-10^6$ (nanocjevčice). Ovoj skupini punila dvije dimenzije su reda veličine nm. Od najveće važnosti u ovoj skupini punila su ugljikove nanocjevčice.

Dominantno su nanocjevčice rezultat spajanja krajeva zakrivljene plohe grafena. Grafit je sastavljen od grafenskih ploha koje su međusobno povezane van der Waalsovima silama. To je ujedno razlog zašto povlačenjem grafitne olovke površinom papira ostaje vidljiv trag na papiru. Uslijed povlačenja olovkom po površini dolazi do klizanja ploha grafena jedne preko druge što je posljedica slabih veza [6].

2.4.1.1. *STRUKTURA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA*

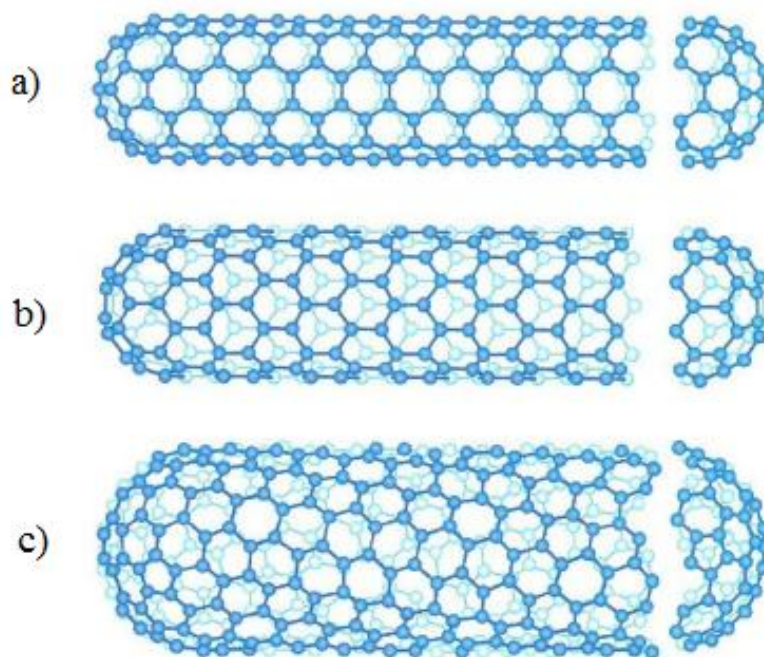
Dvije su osnovne skupine ugljikovih nanocjevčica: ugljikove nanocjevčice s jednom stjenkom (SWNT - engl. Single-wall nanotubes) i ugljikove nanocjevčice s više stjenki (MWNT – engl. Multi-wall nanotubes), prikazano na slici 6. Višestjenčane nanocjevčice se sastoje od nekoliko koncentričnih jednoslojnih nanocjevčica. Osnovna struktura obje skupine nanocjevčica izvodi se iz planarne strukture grafena (građevne jedinice grafita). Udaljenost između C atoma u jednoj ravnini je 0,142 nm a udaljenost između listova iznosi 0,340 nm [19].



Slika 6. Nanocjevčice: a) jednoslojna i b) višeslojna [10]

Nanocjevčice s jednom stjenkom mogu se zamisliti kao grafenski listići smotani u cilindar bez rubova. Heksagonalna simetrija ugljikovih atoma u planarnoj grafitnoj plohi je iskrivljena jer je rešetka zakrivljena i mora se poklapati duž rubova da bi se stvorio savršeni cilindar. To vodi spiralnom rasporedu ugljikovih atoma. [16]

Veliki je broj različitih načina na koje se grafenski listići mogu smotati. Krajevi bilo kojeg vektora koji povezuje dvije točke na ravnini grafenskog listića mogu se spojiti pri čemu nastaje nanocjevčica. Postoje tri tipa nanocjevčica: fotelje (engl. armchair), cik-cak i akiralne, prikazano na slici 7.



Slika 7. Različiti tipovi nanocjevčica s jednom stjenkom: a) akiralna – „fotelja“, b) akiralna – „cik cak“, c) kiralna

Razlikuju se prema kutu kiralnosti (objašnjeno kasnije), odnosno prema vrijednostima (m, n) . Kod fotelja kut kiralnosti iznosi 30° i pojas šesterokuta je paralelan s osi cjevčice. Dobile su ime prema obliku poprečnog prstena ugljikovih atoma. Atomi su raspoređeni na taj način da veze između njih formiraju oblik koji podsjeća na fotelju. Kada je kut kiralnosti $\Theta = 0^\circ$ formiraju se cik-cak nanocjevčice. Kod njih na poprečnom presjeku veze idu cik-cak od jednog ugljikovog atoma do drugog. Fotelje i cik-cak pripadaju tipu nekiralnih nanocjevčica. Nekiralne nanocjevčice su one kod kojih zrcalna slika ima identičnu strukturu kao i original. Kiralne nanocjevčice se formiraju kada je kut kiralnosti između 0° i 30° . Njihova zrcalna slika se ne može poklopiti s originalom. Tip nanocjevčice se može odrediti prema vrijednostima (m, n) . Nanocjevčice (m, m) su fotelje. Ako je $(m, 0)$ ili $(0, n)$ nanocjevčice su cik-cak. Kiralne nanocjevčice određuju koeficijenti smjera pravaca a_1 i a_2 (m, n), pri čemu je $m \neq n$. [16]:

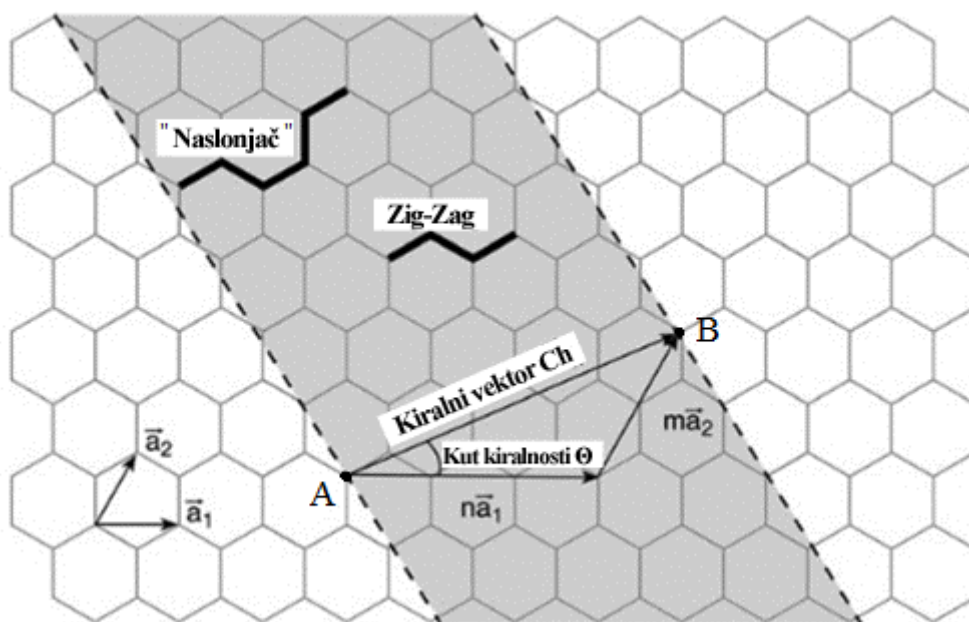
U sloju grafita ugljikovi atomi su raspoređeni tako da tvore šesterokutnu rešetku. Prema slici 8, pomaknemo li se na rešetki od točke A u smjeru vektora C_h , dolazimo do točke B. Raspored ugljikovih atoma oko točke B jednak je rasporedu atoma oko točke A. Rešetku analiziramo kao koordinatni sustav u kojem je svaki atom određen parom (m, n) . Zbog simetrije šesterokutne rešetke možemo analizirati samo $0 \leq |m| \leq n$. Na rešetki definiramo i kut Θ , ka kut između vektora C_h i a_1 . Taj kut se zove kut kiralnosti (iz grčkog, engl. chiral;

kiralna struktura u kemiji je ona molekula koja se ne može poklopiti sa svojom slikom u zrcalu). Vektor C_h je vektor kiralnosti. Sada zamislimo da sloj grafita zarolamo na način da se vrh vektora C_h spoji s krajem, odnosno da se točka A spoji s točkom B,. Na taj smo način dobili kružni dio nanocjevčice čiji je opseg jednak duljini vektora C_h [19]. Kružni dio produžen u oba smjera u heksagonskom uzorku okomitom na kružnicu tvori cilindar, a ako krajevima cilindra dodamo kapice od polovica kuglastih fullerena dobivamo ugljikovu nanocjevčicu. Nekad se u laboratorijima sintetiziraju i otvorene nanocjevčice. Različitim (m, n) odgovaraju cjevčice različitih promjera. To slijedi zbog jednadžbe (1).

$$C_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2, \quad m, n \in Z \quad (1)$$

gdje su a_1 i a_2 jedinični vektori šesterokutne rešetke, m i n koeficijenti smjera pravaca a_1 i a_2 , a Z je skup cijelih brojeva.

Kut θ ovisi o izboru (m, n) , jer je definiran kao kut između C_h i a_1 .



Slika 8. Oblici formiranja nanocjevčica s jednom stjenkom [11]

Uobičajen promjer sintetiziranih nanocjevčica je 1.4 ± 0.5 nm. Nanocjevčice su s jedne strane zatvorene polukupolama fullerenske strukture koje sadrže topološke defekte (pentagone u heksagonskoj rešetci).

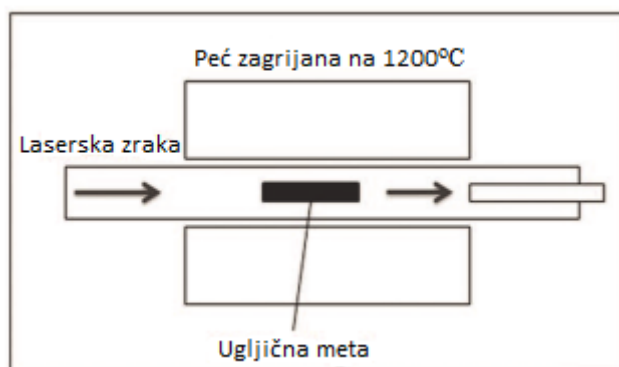
Nadalje, nanocjevčice s više stjenki (engl. multi-wall nanotubes – MWNT) sastoje se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena (jedan sloj grafita) koaksijalno smještenih oko šuplje sredine s međuslojnim razmakom kao u grafitu, koji iznosi 0.34 nm [15].

2.5. PROCESI PRIPRAVE NANOCJEVČICA

LASERSKA ABLACIJA (isparavanje ugljika laserom)

U peći u obliku cijevi zagrijane na oko 1200 °C kroz koju protječe argon, na grafitnu metu usmjerene su pulsirajuće laserske zrake velike snage, te dolazi do isparavanja ugljika. Za dobivanje jednostjenčane nanocjevčice (SWNT) kao meta se koristi kompozit grafita i metalnih katalitičkih čestica kobalta (1,2 %) i nikla (1,2 %). Na hladnijim stjenkama komore kondenziraju se SWNT i ostali produkti. Ovim postupkom produkt sinteze sadrži oko 70 % SWNT. Promjer SWNT može se kontrolirati reakcijskom temperaturom. Ovaj postupak je u usporedbi s ostalim najskuplji.

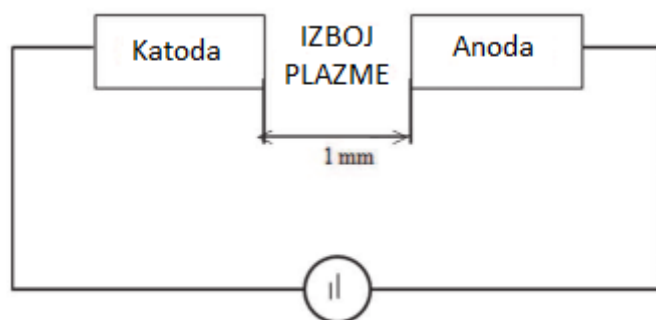
Promjer i granica razvlačenja SWNT-a ovise o parametrima procesa kao što su tlak i temperatura komore, svojstva lasera (snaga, valna duljina, puls, frekvencija...), željena struktura dobivenih čestica. Promjer SWNT-a dobiven pulsirajućim Nd-YAG laserom može biti reduciran smanjenjem temperature komore s 1200 °C na 850 °C, dok korištenjem UV lasera ta temperatura može iznositi 550 °C [2]. Shema procesa laserske ablacije prikazan je na slici 9.



Slika 9. Laserska ablacija [6]

PRAŽNJENJE ELEKTRIČNOG LUKA

Između dvije blisko smještene grafitne elektrode u inertoj atmosferi (helij ili argon) primjenjuje se napon, te nastaje električni luk u kojem je temperatura oko 3000 °C. Na grafitnoj elektrodi (anodi) dolazi do isparavanja ugljika u obliku plazme. Produkti sinteze (amorfni ugljik, grafitne nanočestice, fuleren i MWNT) kondenziraju i talože se na katodi i stijenci komore [6]. Princip pražnjenja električnog luka prikazan je na slici 10.

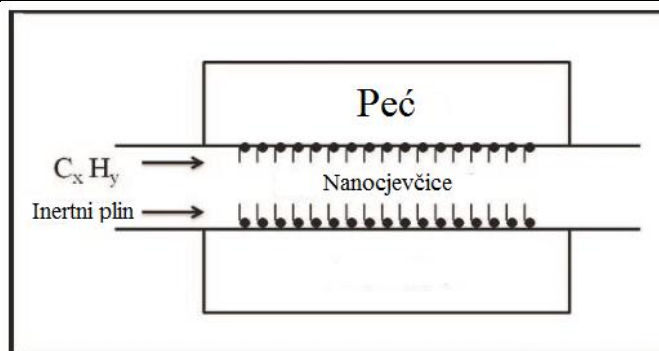


Slika 10. Pražnjenje električnog luka [6]

Sličan proces je prilagođen za dobivanje SWNT, ali se kao anoda koristi smjesa grafita i određenih metalnih katalizatora (prijelazni metali Co, Ni, Fe; rijetki zemljani elementi Y, Gd). Produkt sinteze je smjesa SWNT i MWNT duljine do 50 μm dok se promjer i može kontrolirati korištenjem miješane atmosfere (kombinacija inertnih plinova, ili kombinacija inertni plin – vodik) i miješanjem metalnih katalizatora. Ovaj postupak je najjednostavniji i najjeftiniji od ostalih navedenih [2].

KEMIJSKO TALOŽENJE IZ PARNE FAZE (CVD)

U peći se nalazi podloga (Si/SiO_2) na koju se nanose nakupine metalnog katalizatora Ni, Co, Fe. U peć se uvodi procesni plin nositelj (amonijak, dušik, vodik), i plin koji sadrži ugljik (acetilen, etilen, etanol, metan, ferocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)). Na visokoj temperaturi u peći (700 °C - 1200 °C) plin koji sadrži ugljik se raspada i metalne nakupine kataliziraju rast nanocjevčica [6]. Prikaz CVD postupka prikazan je na slici 11.



Slika 11. Kemijsko taloženje iz parne faze [6]

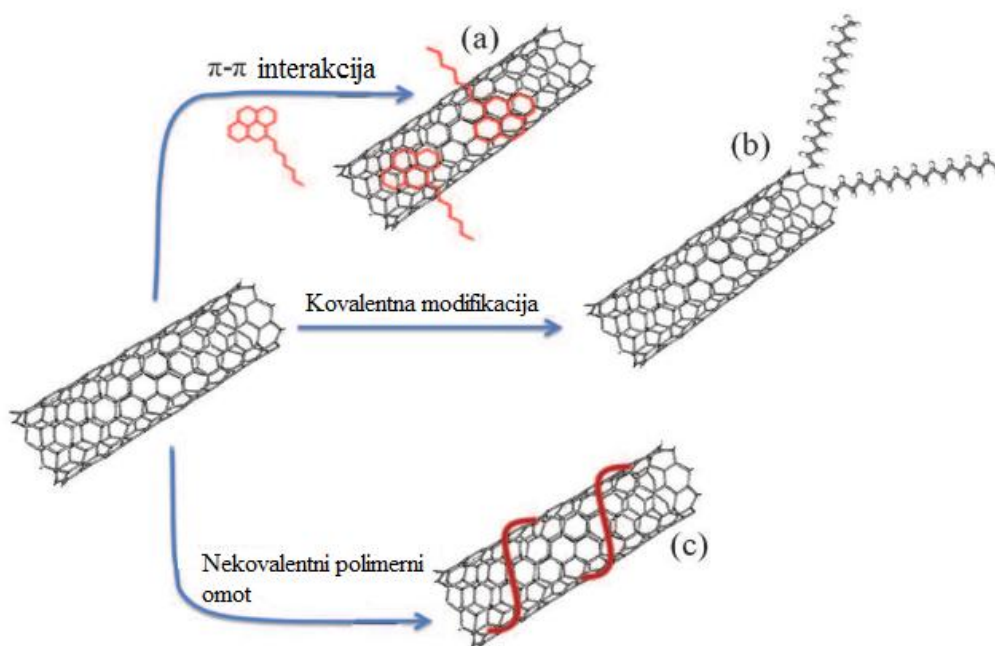
CVD postupkom postiže se usmjereni rast nanocjevčica u smjeru električnog polja. Promjer ugljikovih nanocjevčica ovisi o promjeru metalnih klastera. Ovaj postupak je još uvijek rijetko zastupljen u proizvodnji zbog prevelikih troškova. [6]

2.6. MODIFIKACIJA POVRŠINE NANOCJEVČICA

Razlozi modifikacije površine nanocjevčica su postizanje većeg stupnja dispergiranosti u otopini u cilju daljnje funkcionalizacije ili korištenja u primjeni, efikasno kvašenje ugljikovih nanocjevčica polimernom matricom, efikasno dispergiranje pojedinačnih nanočestica u polimernoj matrici, poboljšanje interakcija s polimernom matricom i sprječavanje stvaranja aglomerata. Postoje različiti mehanizmi sprječavanja nastajanja aglomerata, ali najučinkovitije se pokazuju metode funkcionalizacije površine nanočestica. Funkcionalizacija površine omogućuje stabilizaciju disperzije te bolje povezivanje s polimernom matricom što je ključno kod prijenosa vanjskog opterećenja na nanocjevčice.

Ugljikove nanocjevčice mogu se modificirati drugim atomima ili molekulama (prikazano na slici 12):

- mehanizmom nekovalentne modifikacije - van der Waalsovih interakcijama
- mehanizmom kemijske adsorpcije - kovalentnim ili ionskim vezama

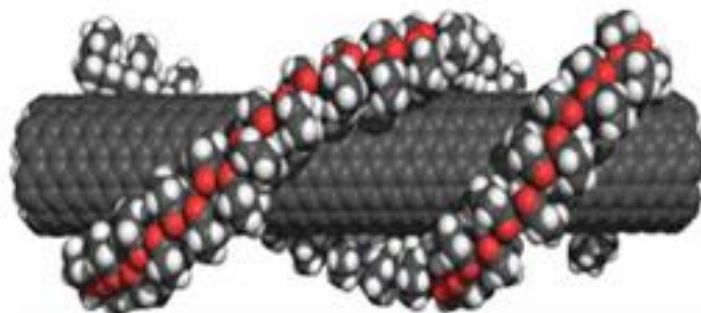


Slika 12. Postupci modifikacije površine nanocjevčica: a) nekovalentna modifikacija π - π interakcijama, b) kovalentna modifikacija, c) nekovalentna modifikacija polimernim omotom [6]

Mehanizam nekovalentne modifikacije

Mehanizam nekovalentne modifikacije ostvaruje se fizikalnom adsorpcijom ili omotavanje polimernih makromolekula koje imaju dvostruke veze u lancu (konjugirane makromolekule) ili preko heteroatoma sa slobodnim elektronskim parom koji uspostavlja interakcije s površinom ugljikove nanocjevčice.

Mehanizam nekovalentne modifikacije polimernim molekulama ostvaruje se preko π - π interakcija između dvostrukih veza polimernog lanca i dvostrukih veza heksagona na stjenki ugljikove nanocjevčice, prikazano na slici 13.



Slika 13. Omotavanje površine SWNT nekovalentnim polimernim omotom [4]

Prednosti ove metode modifikacije su što se ne razrušava se konjugirana struktura ugljikove nanocjevčice i modifikacija nema utjecaja na svojstva nanocjevčice.

Mehanizam kovalentne modifikacije

Mehanizam kovalentne modifikacije uključuje vezivanje (graftiranje) polimernih makromolekula jakim kovalentnim vezama na površinu nanocjevčica [16].

Prednosti ove metode modifikacije: je da se mogu koristiti polimerni lanci definirane molekulne mase i polidisperznosti. Nedostatci ove metode modifikacije su vezanje početnih molekula polimera što sterički ometa daljnje vezivanje makromolekula (niski stupanj graftiranja), te mogućnost graftiranja samo polimernih molekula s funkcionalnim skupinama [16].

2.7. SVOJSTVA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA OJAČANIH UGLJIČNIM NANOCJEVČICAMA

Polimerna matrica ojačana ugljičnim nanocjevčicama daje značajno drugačije mehaničke, termičke i električne značajke u odnosu na samu polimernu matricu. Faktori koji utječu na promijene svojstava su način pripreme kompozita, vrsta i udio ugljičnih nanocjevčica. Istraživanja su pokazala da svaki način pripreme kompozita ima na drugačiji utjecaj na mehanička i druga svojstva. Primjerice, modifikacijom površine ugljikove nanocjevčice poboljšavaju se mehanička svojstva ali se istovremeno narušavaju električna. Zbog toga je vrlo važno optimizirati uvjete pripreme nanokompozita prema željenim konačnim svojstvima. Kako se u ovim karakteristikama krije maksimalna iskoristivost samog materijala, većina ispitivanja je usmjereno prema ispitivanju svojstava polimernih nanokompozita ojačanih ugljičnim nanocjevčicama pri različitim uvjetima i udjelima punila [6].

2.7.1. MEHANIČKA SVOJSTVA

Već pri malim udjelima ugljičnih nanocjevčica kompozit pokazuje znatno veći modul elastičnosti i čvrstoću. Unatoč tome, poboljšanja su još uvijek na razini ispod očekivanog. Potpuni potencijal ugljičnih nanocjevčica se još uvijek ne može ukorporirati kao dio polimernog nanokompozita. Mnoga istraživanja su ukazala na činjenicu da loša adhezija između matrice i nanocjevčica ograničava implementiranje izvanrednih mehaničkih svojstava ugljičnih nanocjevčica u sam kompozit.

Kod mehaničkih svojstava ključan je prijenos vanjskih opterećenja s matrice na ugljične nanocjevčice, odnosno rasterećivanje matrice, zbog čega je bitno ostvarivanje kvalitetne međupovršinske veze punila i matrice. Postoje tri glavna mehanizma prijenosa naprezanja s matrice na punilo [6]:

1. Mikro-mehaničko blokiranje

Do prijenosa opterećenja dolazi zbog mehaničke blokade koje je u osnovi jako slabo poradi glatke površine nanocjevčica (na atomskoj razini), ali kako nanocjevčice ipak imaju površinske nepravilnosti (različite dimenzije promjera, savijene cjevčice...), mehaničke blokade imaju značajnu ulogu u ostvarivanju adhezije između punila i matrice.

2. Kemijska veza punila i matrice

Kemijska veza (ionska ili kovalentna) značajno poboljšava međupovršinsku interakciju matrice i punila što omogućuje prijenos naprezanja.

3. Slabe van der Waalsove sile između matrice i punila

Pri odsustvu kemijskih veza između punila i matrice, van der Waalsove sile predstavljaju jedini oblik interakcije između punila i matrice.

2.7.2. ELEKTRIČNA VODLJIVOST

Uz iznimna mehanička svojstva, ugljične nanocjevčice imaju jako visoku električnu vodljivost što rezultira djelomičnom električnom vodljivošću polimernog kompozita ojačanog ugljičnim nanocjevčicama unatoč tome što je polimerna matrica odličan izolator, a što se postiže dizajniranjem nanokompozita. Električna vodljivost se postiže već pri udjelu punila od samo 0,021 % [6] pri čemu se i dalje zadržavaju specifična svojstva matrice kao što su optička prozirnost, mehanička svojstva, viskoznost itd. Posljedično tome je porasla i potražnja u različitim granama primjene kao što su prozirne vodljive prevlake, elektrostatične boje isl.

Električna vodljivost polimernih nanokompozita ojačanih ugljičnim nanocjevčicama ovisi o mnogo čimbenika uključujući vrstu ugljičnih nanocjevčica, dimenzije nanocjevčica, udio punila u matrici, funkcionalizaciju površine punila. Električna vodljivost ugljičnih nanocjevčica raste porastom udjela nanocjevčica sve do kritičnog udjela kad dolazi do drastično naglog porasta električne vodljivosti. Punilo pri tom formira trodimenzionalnu vodljivu mrežu unutar matrice što elektronima omogućuje nesmetani prolaz duž kompozit.

Na električnu vodljivost utječe i kemijska funkcionalizacija ugljičnih nanocjevčica jer prekida produljene π veze među nanocjevčicama pri tome smanjujući električnu vodljivost izoliranih nanocjevčica [4].

2.7.3. FIZIKALNA SVOJSTVA

Fizikalna svojstva kompozita su jednako bitna kao i mehanička i električna svojstva jer omogućuju veću slobodu pri odabiru uvjeta proizvodnje i primjene. Uočeno je da unošenje ugljičnih nanocjevčica u polimernu matricu dovodi do povećanja temperature staklišta i tališta. Za poboljšanje toplinske otpornosti koriste se površinske prevlake. [6]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

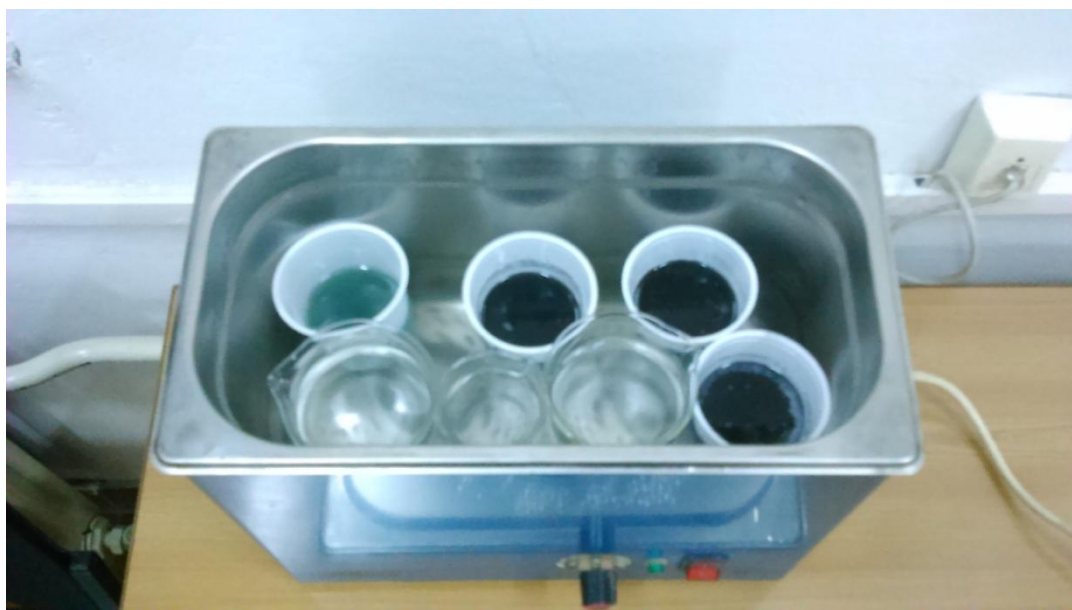
Priprava nanokompozitne smjese se odvijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, dok su se izrada uzoraka, analiza mikrostrukture i mehanička ispitivanja obavila na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Za ispitivanje je bilo pripremljeno 4 grupe uzoraka: referentni polimerni uzorak od čiste poliesterske smole Polipol 3401 TA-H-17 oznake PE0, i uzorci polimernog nanokompozita s matricom iste poliesterske smole, različitih volumnih udjela dodanih višeslojnih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT), od 0,1%, 0, 2% i 0,5%.

3.1. SINTEZA

Postupak priprave nanokompozita se sastoji od:

- priprema nanopunila MWCNT u tarioniku za umješavanje u polimernu matricu uz dodatak etanola, Kemika, $w(C_2H_5OH) = 96\%$
 - umješavanje punila u poliestar
 - homogeniziranje smjese polimera i nanopunila u UZV kupelji, prikazano na slici 14
- dodavanje katalizatora smjesi polimera i nanopunila i izlijevanje smjese u kalup



Slika 14. Otopine poliestera s različitim udjelima ugljičnih nanocjevčica u uređaju za ultrazvuk ISKRA UZ 4F

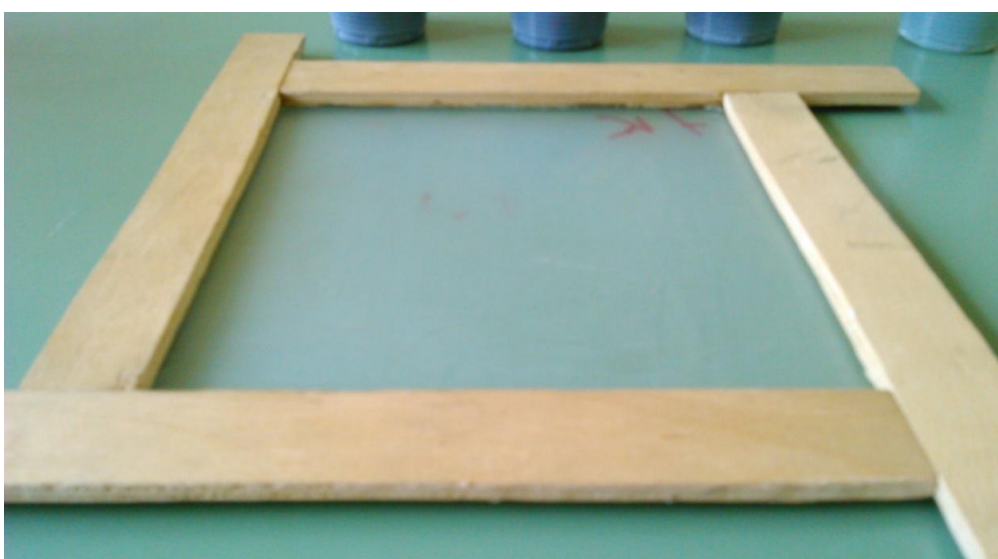
Izvagane nanocjevčice je potrebno pripremiti za umješavanje prethodnom obradom u tarioniku (prikazano na slici 15) uz dodatak etanola kako bi se uklonili prisutni aglomerati za što uspješnije dispergiranje punila u matricu.



Slika 15. Priprema za umješavanje višeslojnih ugljičnih nanocjevčica (MWCNT) u tarioniku

3.1.1. KALUP

Kalup za izlijevanje smjese polimera i ugljičnih nanocjevčica načinjen je od staklene podloge obrubljen s četiri drvene daske. Dimenzije kalupne šupljine su 220 mm x 220 mm. Kalup je prikazan na slici 16.

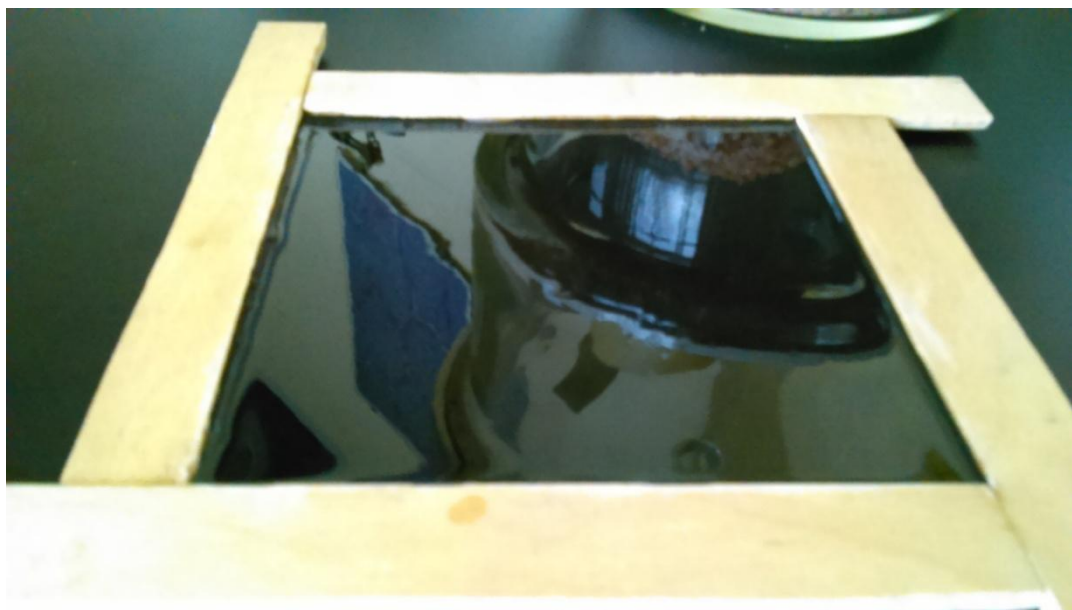


Slika 16. Kalup premazan slojem paste za odljepljivanje

Kalup je potrebno za svako izlijevanje prethodno premazati tankim slojem paste za odljepljivanje (odvajalo). Upotrijebljena je pasta Norpol WAX W-70. Kalupnu šupljinu (dno i stranice) potrebno je premazati sa tri sloja odvajala pri čemu se svaki sloj mora sušiti na sobnoj temperaturi minimalno 6 sati, i tako za svako izlijevanje.

3.1.2. IZLIJEVANJE

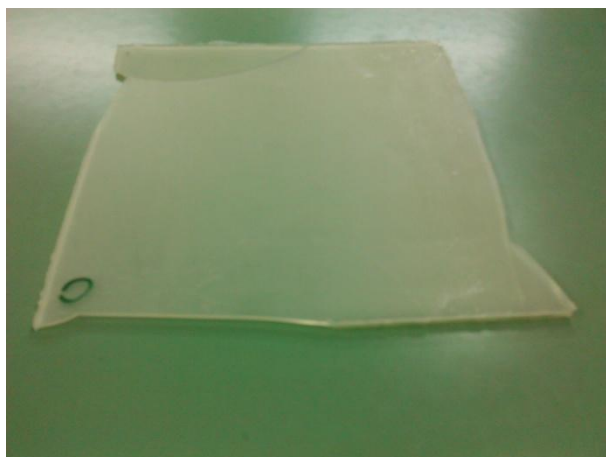
Nakon što je kalup pripremljen, a prije samog izlijevanja, potrebno je umiješati katalizator koji omogućuje polimerizaciju matrice. Korišten je katalizator KETANOX B180 i to u količini od 2 % volumena smjese. Dobivenu smjesu je potrebno pažljivo promiješati uz što manje naglih kretanja kako bi se spriječio ulazak zraka, što bi kompozit u konačnici učinilo poroznim. Primjer izlivena otopine polimer-nanočestice s umiješanim katalizatorom prikazan je na slici 17.



Slika 17. Uzorak s 0,1 % udjela nanopunila u procesu polimerizacije

Nakon izlijevanja smjese s umiješanim katalizatorom potrebno je kalup protresti kako bi dospjeli mjehurići zraka izašli iz smjese. Proces polimerizacije se odvijao na sobnoj temperaturi najmanje 12 sati nakon čega su uzorci izvađeni iz kalupa. Uzorci su prikazani u obliku ploča na slici 18.

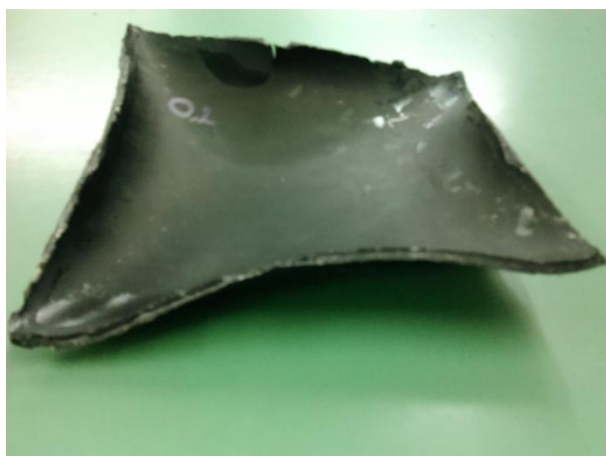
a)



b)



c)



d)



Slika 18. Uzorci nakon vađenja iz kalupa: a) 0-ti uzorak (čisti polimer), b) uzorak s 0,1% udjela nanopunila, c) uzorak s 0,2% nanopunila, d) uzorak s 0,5% nanopunila

Dobivene su nanokompozitne ploče dimenzija kalupa i prosječne debljine 2 milimetra. Osim 0-tog uzorka, kod svih uzoraka s nanopunilom došlo je do deformacije unatoč činjenici da se svaki sljedeći uzorak držao u kalupu sve duže, zaključno s uzorkom s 0,5% udjela nanocjevčica koji je u kalupu proveo 24 sata. Zbog prevelikih deformacija mehaničko ispitivanje vlačne čvrstoće nije bilo moguće provesti zbog nemogućnosti izrade epruveta za ispitivanje. Ostala predviđena ispitivanja su se odvijala prema planu.

3.2. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

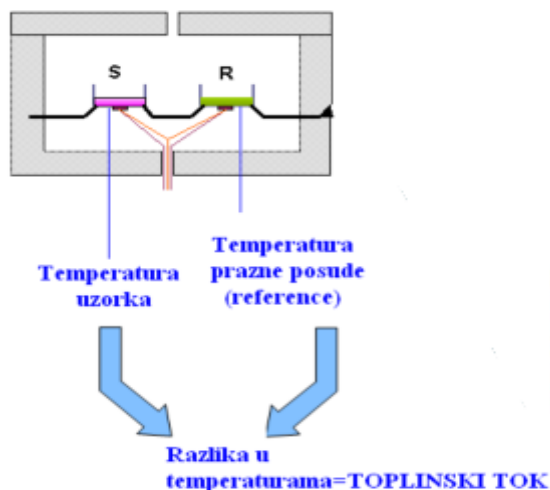
Za potrebe mjerenja endotermnih i egzotermnih promjena u ovisnosti o temperaturi korištena je metoda diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Mjerenja su provedena na uređaju Mettler Toledo (Slika 19) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.



Slika 19. DSC analizator Mettler Toledo

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od glavnih metoda za toplinsko ispitivanje polimernih materijala. Pritom se izravno mjeri diferencijalna toplina, dH/dt , potrebna da se razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka svede na nulu. DSC se u istraživanju polimera primjenjuje za proučavanje kinetike polimerizacije te za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske degradacije i fizikalno-kemijskih promjena u polimernim sustavima. Staklasti prijelaz (promjena toplinskog kapaciteta) amorfni polimera registrira se kao skok na termogramu, a kao temperatura staklastog prijelaza uzima se obično točka infleksije krivulje. DSC ispitivanja kompozitnih materijala pomažu u interpretaciji međudjelovanja polimera i punila, a mjeri toplinski tok povezan sa strukturom (amorfna i kristalna) u kontroliranoj atmosferi. Radi se o linearnom temperaturnom programu kojim se dobiva kvantitativna i kvalitativna informacija o fizikalnim i kemijskim promjenama materijala, a, uz vrijednost temperature na kojoj dolazi do toplinske promjene, dobiva i kvantitativna informacija o toplinskoj promjeni koja je nastala kao rezultat otpuštanja ili primanja topline. Mjere se prijelazi: T_g (staklište), T_m (talište), postotak kristalnosti, očvršćivanje (curing), toplinska stabilnost, razgradnja itd. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom višefaznih polimernih sustava moguće je pratiti temperature staklastog prijelaza svake pojedine faze. Na osnovu pomaka staklišta pojedinih faza moguće je odrediti kompatibilnost višefaznog polimernog sustava pri čemu nekompatibilne mješavine pokazuju

dva odvojena staklasta prijelaza, djelomično kompatibilne polimerne mješavine pokazuju međusobno približavanje temperatura staklastog prijelaza, dok se kod potpuno kompatibilnih mješavina na DSC krivulji pojavljuje samo jedno staklište. Shema ispitivanja uzoraka DSC uređajem prikazana je na slici 20 [13].



Slika 20. Princip mjerenja razlike u temperaturama DSC uređajem [13]

3.3. ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Mehanička svojstva materijala su posljedica strukturnog stanja materijala koje se dobiva obradom materijala određenog sastava i određenim tehnološkim postupkom. Odabirom materijala i odgovarajućeg tehnološkog postupka može se postići ciljano strukturno stanje materijala koje daje željena svojstva.

3.3.1. UDARNI RAD LOMA

Ispitivanjem udarnog rada loma utvrđuje se ponašanje metalnih i polimernih materijala u uvjetima udarnog opterećenja [15]. Ispitivanje se obično provodi na epruvetama s utorom zbog postizanja višeosnog stanja naprezanja u korijenu utora, ali se kod polimernih materijala koriste i epruvete bez utora kakve su se koristile i u ovom radu, a vidljive su na slici 21.



a)



b)

Slika 21. Epruvete za udarni rad loma: a) epruvete uzorka 0, b) epruvete s 0,1 %, 0,2 % i 0,5 % udjela nanopunila

Sve epruvete (sa ili bez utora) imaju četvrtast poprečni presjek, a ispituju se na Charpyjevu bat koji je prikazan na slici 22.



Slika 22. Charpyjev bat

Na prikazanom uređaju epruvete se stavljaju na postolje koje ima konstantan razmak od 64 mm, dok se ostale veličine epruvete (visina (h) i dužina (b)) mjere digitalnim pomičnim mjerilom zbog izračuna žilavosti, uz vrijednosti očitane s uređaja prema jednadžbi (2):

$$K = \frac{F}{bh} ; J \quad (2)$$

gdje je K žilavost, a F sila.

U ovom slučaju se dobivene vrijednosti očitavaju u kilopondima po centimetru koji se preračunavaju u standardnu vrijednost u džulima.

3.3.2. **TVRDOĆA**

Tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju tvrdog tijela. Indirektno ukazuje na strukturne karakteristike materijala, obzirom da je tvrdoća u korelaciji s drugim mehaničkim svojstvima. Kod mjerenja tvrdoće nije potrebno izraditi posebnu epruvetu već samo odgovarajuće pripremiti plohu uzorka. Princip mjerenja kod većine metoda je mjerenje veličine ili dubine otiska načinjenog u ispitivanom materijalu penetratorom opterećenim nekom silom, kod materijala kod kojih je moguća plastična deformacija. Penetratori (indikatori) mogu imati oblik kuglice, stošca ili piramide, a izrađeni su od tvrdih materijala [15].

Kod određivanja tvrdoće polimernih materijala najčešće se upotrebljava metoda utiskivanja kuglice: HRN (EN ISO2039-1) gdje se u materijal utiskuje kuglica promjera 5mm pod konstantnim pritiskom te se rezultati učitavaju u pravilnim vremenskim razmacima. Tvrdomjer za ovu metodu ispitivanja prikazan je na slici 23.



Slika 23. Tvrdomjer

Rezultati dobiveni mjerenjem se zatim preračunavaju prema sljedećoj jednadžbi (3):

$$H = \frac{1}{\pi D} \frac{F}{h} = 0,064 \frac{F}{h}, N/mm^2 \quad (3)$$

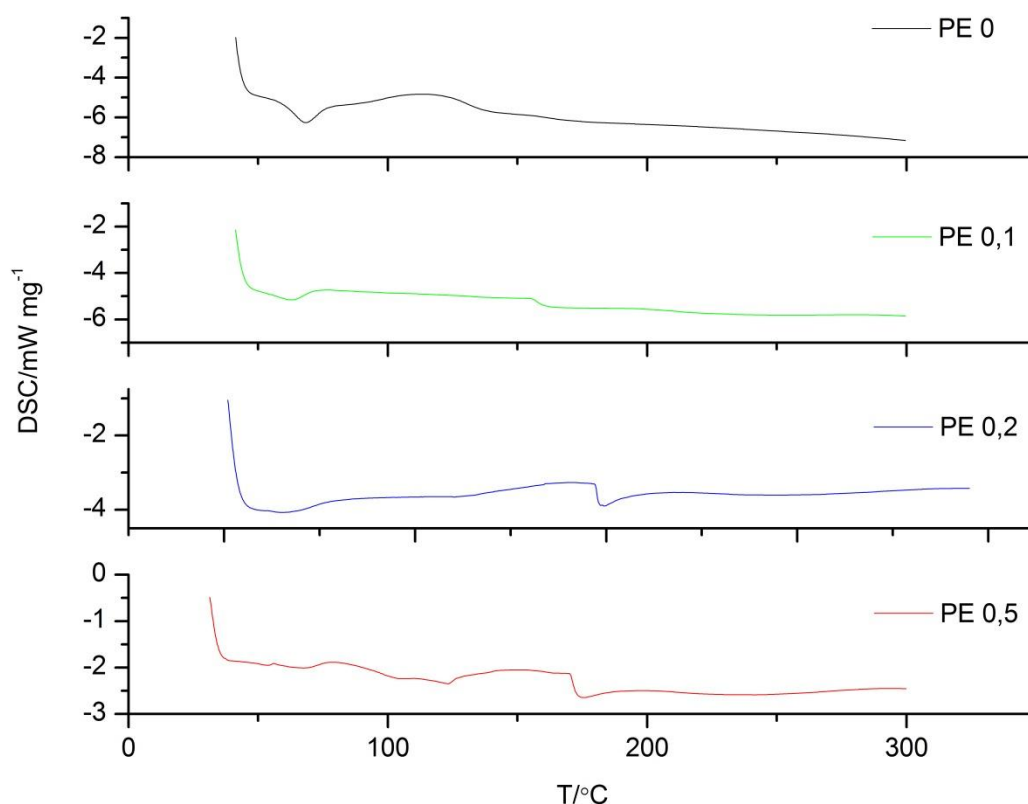
gdje je F sila utiskivanja, h dubina prodiranja kuglice, a D promjer kuglice.

4. REZULTATI

Uz podatke dobivene DSC-om izvršena su i mehanička ispitivanja tvrdoće i žilavosti, i analiza na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

4.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)

Zagrijavanjem uzoraka dolazi do odvijanja procesa praćenih oslobađanjem (egzotermne reakcije) ili primanjem (endotermne reakcije) topline, odnosno povećanja ili smanjenja temperatura uzorka u odnosu na temperaturu istovremeno grijanog referentnog materijala. Na slici 24 prikazane su endotermne i egzotermne toplinske promjene u uzorku nastale zagrijavanjem uzoraka PE 0, PE 0,1, PE 0,2 i PE 0,5, u rasponu temperature od 40°C do 300°C, dok su dobivene temperature tališta u prikazane u tablici 1.



Slika 24. Prikaz endotermnih i egzotermnih procesa u uzorcima PE 0, PE 0,1, PE 0,2 i PE 0,5.

Tablica 1. Vrijednosti temperature tališta određene DSC metodom u uzorcima

Uzorak	Temperatura tališta/°C
PE 0	132
PE 0,1	160
PE 0,2	172
PE 0,5	174

4.2. REZULTATI DOBIVENI UDARNOG RADA LOMA

Kod ispitivanja udarnog rada loma koristilo se pet epruveta po uzorku. Energija udarca Charpyjevog bata iznosi 5 kilopond centimetra što je ekvivalentno 0.49 džula (J). Rezultati su priloženi u tablicama 2, 3, 4 i 5:

Tablica 2. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0 % udjela nanopunila

Redni broj epruvete	Dimenzije epruveta			UDARNI RAD LOMA	
	b [mm]	h [mm]	L [mm]	Kp/cm	J/m ²
1.	10,46	1,80	64	0,08	41,66 ^{1*}
2.	10,42	1,73	64	0,12	65,28
3.	10,34	1,89	64	0,18	90,32
4.	10,48	1,99	64	0,18	84,64
5.	10,08	1,74	64	0,20	111,82
				$\bar{x} =$	88,02
				$\sigma =$	15,15

Tablica 3. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0,1 % udjela nanopunila

Redni broj epruvete	Dimenzije epruveta			UDARNI RAD LOMA	
	b [mm]	h [mm]	L [mm]	Kp/cm	J/m ²
1.	9,96	2,26	64	0,44	191,69
2.	9,90	2,62	64	0,51	192,82
3.	9,98	2,17	64	0,20	90,56 ^{2*}
4.	9,86	2,25	64	0,45	198,92
5.	9,80	2,63	64	0,50	190,24
				$\bar{x} =$	193,42
				$\sigma =$	3,81

^{*1} Rezultati koji značajnije odstupaju od preostalih mjerenja nisu uzeti u obzir zbog evidentne pogreške.

^{*2} Rezultati koji značajnije odstupaju od preostalih mjerenja nisu uzeti u obzir zbog evidentne pogreške.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0,2 % udjela nanopunila

Redni broj epruvete	Dimenzije epruveta			UDARNI RAD LOMA	
	b [mm]	h [mm]	L [mm]	Kp/cm	J/m ²
1.	10,15	2,33	64	0,90	373,196
2.	9,38	3,41	64	0,45	195,184*
3.	9,99	2,42	64	0,70	283,945
4.	9,94	2,43	64	0,45	182,672*
5.	9,60	2,52	64	0,93	376,992
				$\bar{x} =$	344,711
				$\sigma =$	52,65

Tablica 5. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma uzorka s 0,5 % udjela nanopunila

Redni broj epruvete	Dimenzije epruveta			UDARNI RAD LOMA	
	b [mm]	h [mm]	L [mm]	Kp/cm	J/m ²
1.	9,94	2,83	64	0,82	285,86
2.	10,17	3,28	64	0,80	235,19
3.	10,45	2,38	64	0,61	240,52
4.	10,79	2,48	64	0,71	260,19
5.	10,31	3,05	64	0,73	227,66
				$\bar{x} =$	249,88
				$\sigma =$	23,44

4.3. TVRDOĆA

Kod mjerenja tvrdoće koristila se metoda utiskivanjem kuglice promjera 5 mm (DIN 53456). Za svaki uzorak se vršilo 10 mjerenja pri opterećenju kuglice od 50 N, pri čemu su se rezultati učitali svakih 10, 30 i 60 sekundi. Zbog tankih uzoraka potrebno je mjeriti tvrdoću na dvostrukom sloju uzoraka bez zračnosti među njima. Rezultati su izraženi u N/m i prikazani su u tablicama 6, 7, 8 i 9:

Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0 % udjela nanopunila

Uzorak 0	Tvrdoća		
Mjerenje	10s	30s	60s
1	43,3	42,2	41,7
2	44,4	42,6	42,2
3	44,4	43,3	42,2
4	47	45,6	45,6
5	50,4	49,6	48,9
6	48,2	47,6	47
7	55,4	54,5	53,1
8	43,3	42,7	42,4
9 ^{3*}	78,5	76,8	75,1
10	43,3	42,7	42,2
\bar{x}	46,63	45,64	45,03

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0,1 % udjela nanopunila

Uzorak 0,1	Tvrdoća		
Mjerenje	10s	30s	60s
1	44,8	36,8	33,9
2	43,2	38	34,8
3	46,4	39,2	35,8
4 [*]	28,5	25,6	24,1
5	43,2	38	34,8
6	44,8	39,2	35,8
7	46,4	35,8	33,9
8	44,8	40,4	36,8
9	44,8	39,2	35,8
10	46,4	39,2	34,8
\bar{x}	44,97	38,42	35,15

^{*3} Rezultati koji značajnije odstupaju od preostalih mjerenja nisu uzeti u obzir zbog evidentne pogreške.

Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0,2 % udjela nanopunila

Uzorak 0,2	Tvrdoća		
Mjerenje	10s	30s	60s
1	20,2	17	15,2
2	22,8	19	17
3	23,6	19,9	17,6
4	24,1	20,2	18
5	23,6	19,9	18
6	22	18,5	16,5
7	24,1	19,9	18
8	24,1	20,2	18
9	25,1	20,5	18,5
10	24,6	21,2	19
\bar{x}	23,42	19,63	17,58

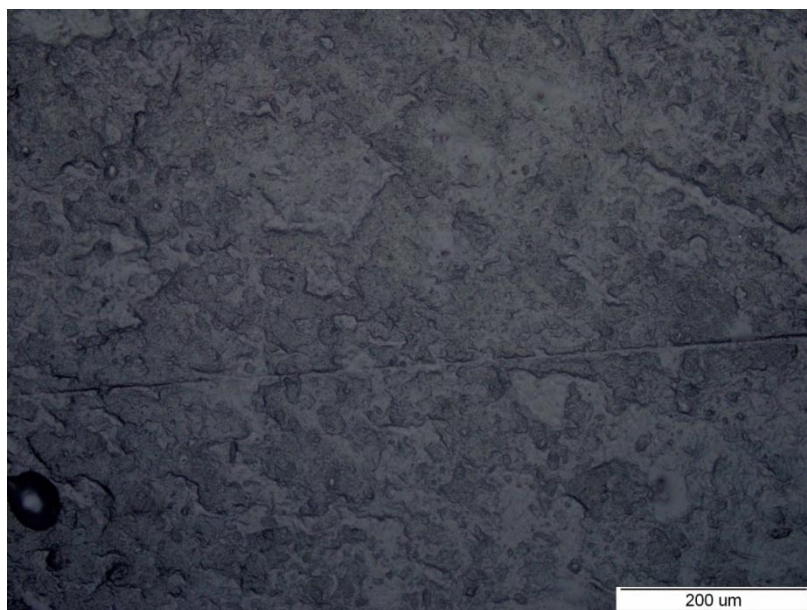
Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka s 0,5 % udjela nanopunila

Uzorak 0,5	Tvrdoća		
Mjerenje	10s	30s	60s
1	19,9	16,7	15,1
2	21	17,4	15,6
3	22	18,5	16,5
4	21,2	18	15,8
5	21,6	18	15,8
6	22	18,5	16,2
7	21,6	18,1	16,1
8	20,2	17	15,1
9	19,9	16,5	15
10	21,2	17,6	15,6
\bar{x}	21,06	17,63	15,68

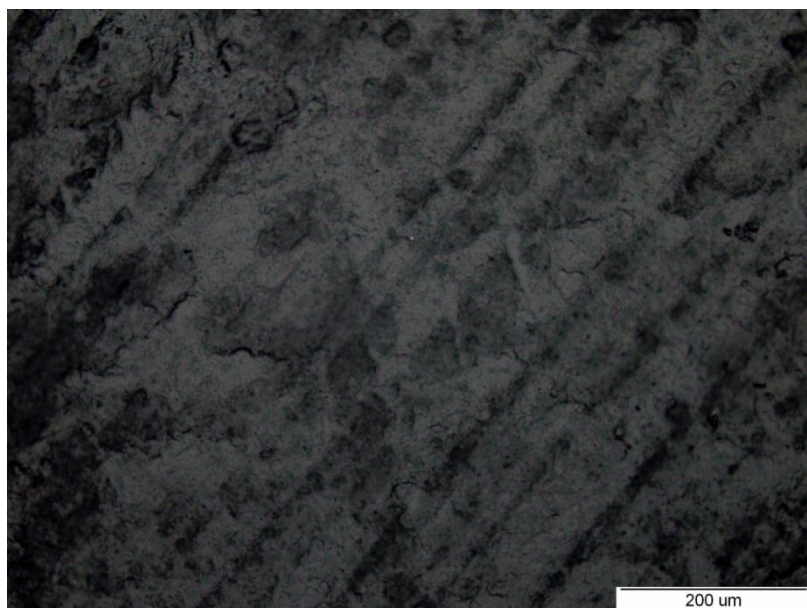
4.4. MIKROSTRUKTURA

Zbog fizikalnih ograničenja svjetlosnog mikroskopa nije bilo moguće detektirati vrlo sitne čestice nanopunila. Za tu analizu potrebno bi bilo koristiti SEM.

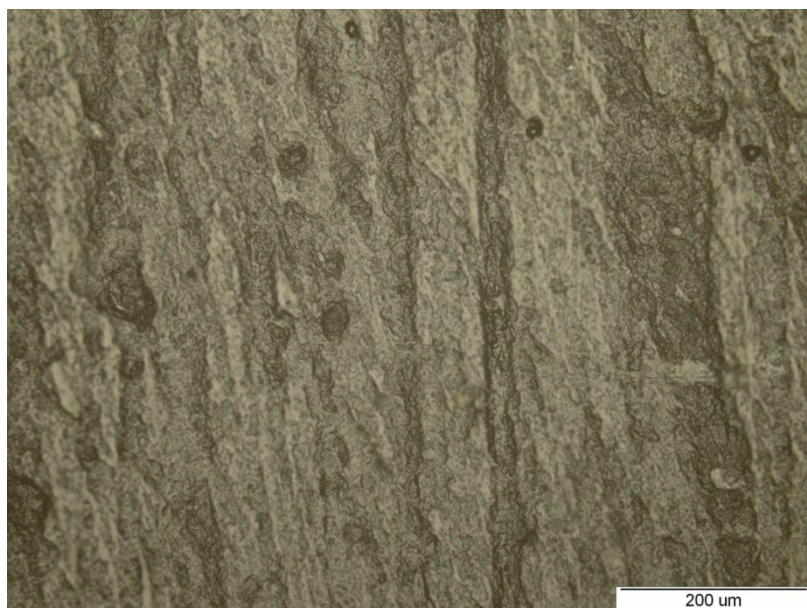
Strukture prikazane na slikama 25, 26, 27 i 28. pokazuju da nema značajnih razlika u strukturi matrice kod analiziranih uzoraka, odnosno uočena je homogenost na mikro-razini.



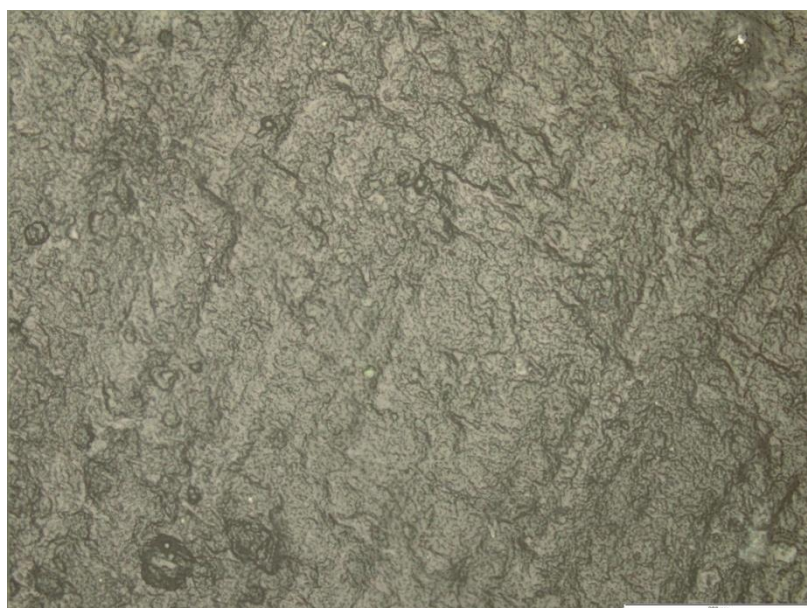
Slika 25. Mikrostruktura uzorka s 0 % udjela nanopunila



Slika 26. Mikrostruktura uzorka s 0,1 % udjela nanopunila



Slika 27. Mikrostruktura uzorka s 0,2 % udjela nanopunila

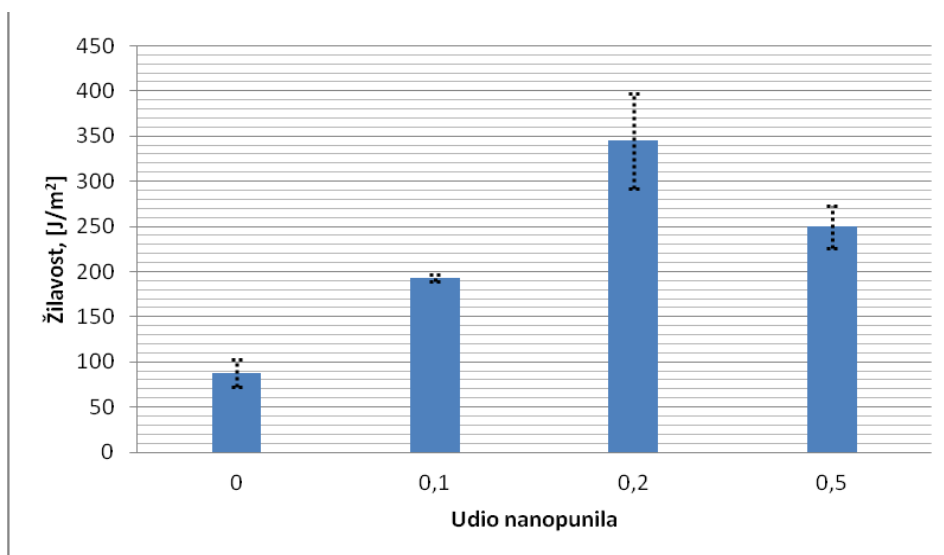


Slika 28. Mikrostruktura uzorka s 0,5 % udjela nanopunila

5. RASPRAVA

5.1. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma

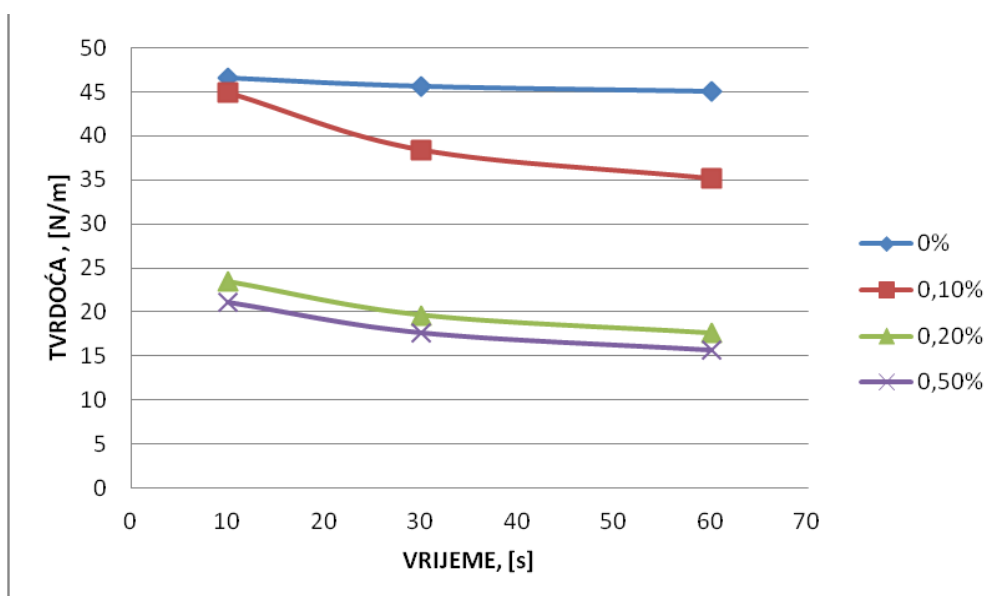
Prema rezultatima dobivenim ispitivanjem na Charpyjevom batu izrađen je graf prikazan na slici 29. Vidljivo je da su u odnosu na referenti nulti uzorak srednje vrijednosti žilavosti svih preostalih uzoraka polimernog nanokompozita s 0,1 %, 0,2 % i 0,5% udjela ugljičnih nanocjevčica višestruko više, pri čemu je najveću vrijednost pokazao uzorak s 0,2 % udjela punila, i to gotovo 4 puta od referentnog uzorka (točnije 3,91 puta). S druge strane, pokazuje se problem velikog rasipanja rezultata upravo za dva uzorka s najvećim vrijednostima (uzorci s 0,2 i 0,5% udjela punila), od kojih veće rasipanje pokazuje uzorak s 0,2% punila. Razlog tome možemo tražiti u deformaciji do koje je došlo prilikom polimerizacije, odnosno nakon vađenja iz kalupa kada je došlo do kontrakcije uzoraka zbog različitih uvjeta prilikom polimerizacije, a možda i zbog neravnomjerne raspodjele nanopunila što se ne može detektirati bez SEM. Unatoč tome, rezultati se kreću unutar očekivanih vrijednosti.



Slika 29. Srednje vrijednosti žilavosti (+/- standardna devijacija)

5.2. Rezultati mjerenja tvrdoće

Za razliku od rasipanja vrijednosti kod mjerenja žilavosti, rezultati dobiveni mjerenjem tvrdoće pokazuju pravilan trend, što je vidljivo na slici 30. Najveću početnu tvrdoću, kao i najveću otpornost prodiranju penetratora pokazuje 0-ti uzorak. Od uzoraka s nanocjevčicama najbolje rezultate pokazuje uzorak s 0,1% nanopunila. Za sve uzorke s nanopunilima može se uočiti jače prodiranje penetratora pod konstantnim opterećenjem s protekom vremena dok se dubina prodiranja osnovnog uzorka tek neznatno razlikuje od gledajući prvo i zadnje mjerenje.



Slika 30. Tvrdoće ispitivanih uzoraka

5.3. Rezultati mjerenja dobiveni diferencijalno pretražnom kalorimetrijom, DSC

DSC je statička metoda u kojoj se staklište određuje iz promjene toplinskog kapaciteta materijala. Toplinski prijelazi poput tališta, određenim endotermnim maksimumima DSC krivulja, postaju izraženiji povećanjem volumnog udjela MWCNT u kompozitu, te se u pravilu pomiču ka višim vrijednostima temperature kao rezultat međudjelovanja nanočestica i matrice. Naime, nanočestice obzirom da posjeduju vrlo veliku površinsku energiju, stupaju u interakciju s molekulama polimera čime dolazi do ostvarivanja slabih veza s polimerom. Posljedica ovih međumolekulskih interakcija je potrebna veća količina dovedene toplinske energije kako bi došlo do kidanja veza i narušavanja polimerne strukture te u konačnici potpune degradacije materijala (taljenja). Za nanokompozite to se povišenje temperature tališta može povezati s udjelom punila u polimernoj fazi ograničene pokretljivosti zbog međudjelovanja s nanocjevčicama velike aktivne površine ili izravnog utjecaja nanopunila na gibanja molekula polimera. Obzirom da dodatkom punila može doći do nastajanja heterogene strukture kao posljedica aglomeracije čestica nanopunila u odnosu na homogenu raspodjelu čestica, pretpostavlja se da je kod posljednjeg uzorka PE 0,5 ova pojava nastupila u znatnoj mjeri, što se može uočiti dobivenim vrijednostima znatno različitima od očekivanih te odstupanjem od trenda u rezultatima kod uzoraka s manjim udjelom MWCNT. Interakcije punilo-punilo dovode do nastajanja aglomerata u sustavu, dok interakcije matrica-punilo dovode do nastanka međusloja.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu su izrađene ploče dimenzija 220 mm x 220 mm polimernih nanokompozita s udjelima višeslojnih ugljičnih nanocjevčica od 0,1 %, 0,2 %, i 0,5 %, kao i polimerna ploča istih dimenzija. Matrica nanokompozita je isti materijal kao i materijal matrice korišten za izradu polimernog kompozita: poliesterska smola. Kod pripreme je bilo potrebno u nanocjevčice usitniti u tarioniku nakon vaganja za svaki pojedini uzorak kako bi se olakšala ravnomjerna disperzija čestica nanocjevčica u polimernu matricu. Iz istog razloga su otopine polimera s nanocjevčicama stavljene u uređaj za ultrazvuk na višesatni tretman. Otopine se zatim miješaju s 2 % katalizatora nakon čega se izlijevaju u kalup u kojem dolazi do polimerizacije. Nakon minimalno 12 sati držanja u kalupu, uzorci već navedenih dimenzija, debljine oko 2 mm, izvlače se iz kalupa nakon čega se pripremaju po potrebi za mehanička ispitivanja. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Ispitivanjem žilavosti na Charpyjevom batu dobiveni rezultati pokazuju da najveću vrijednost pokazuje uzorak s 0,2% udjelom ugljičnih nanocjevčica, i to 3,91 puta veću od referentnog uzorka, s time da značajno poboljšanje bilježe i druga dva uzorka (0,1% i 0,5% uzorka) uz manje rasipanje rezultata.
- Ispitivanjem tvrdoće rezultati ukazuju da najveću tvrdoću pokazuje referentni uzorak, dok od preostali uzoraka najbliže, neznatno manje vrijednosti pokazuje uzorak s 0,1% udjela ugljičnih nanocjevčica.
- Svjetlosnim mikroskopom nije moguće vidjeti raspodjelu nanočestica u matrici.
- Ispitivanjem diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) uočen je pomak temperature taljenja s povećanjem udjela nanopunila ka višim vrijednostima kao i izraženijim endotermnim maksimumom koji upućuje na nešto veću vrijednost entalpije taljenja.
- Uzorci dobiveni polimerizacijom u otvorenom kalupu su se deformirali nakon vađenja iz kalupa izuzev referentnog polimernog uzorka zbog čega se prije svega preporuča priprava nanokompozita drugim metodama od kojih je najraširenija ona vakumskom prešom.

- Uzimajući u obzir sve rezultate, kao i poznavanje ponašanja nanocjevčica prilikom polimerizacije, optimalna količina nanopunila bi iznosila 0,1% masenog volumena.
- Mehanička svojstva polimera u koja su dodana punila ovise o veličini, obliku i raspodjeli čestica punila. Općenito veće čestice punila dovode do pogoršanja svojstava, promjene oblika (deformacije) i loma materijala. Sitnije čestice imaju veću specifičnu površinu koja uvjetuje bolji kontakt između matrice i punila i samim time bolju adheziju, odnosno poboljšana svojstva. Međutim, manje čestice punila mogu imati sklonost aglomeraciji (nakupljanju). Kao posljedica nakupljanja čestica punila dolazi do lošije homogenosti, krutosti i male savojne čvrstoće.

LITERATURA

- [1] Ivanković, M.: Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011
- [2] Chin Tjong, S.: Carbon Nanotube Reinforced Composites, Metal and Ceramic Matrices, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim 2009.
- [3] Filetin, T.: Primjena nanomaterijala u tehnici, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za materijale
- [4] Lučić Blagojević, S.: Polimerni nanokompoziti – interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2011.
- [5] Lim, S. H., Zeng, K. Y., He, C.B.: Morphology, tensile and fracture characteristics of epoxy - alumina nanocomposites, Materials Science and Engineering, A 527, 5670–5676. 2010.
- [6] Choudhary, V., Gupta A.: Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite, Centre for Polymer Science and Engineering, Indian Institute of Technology Delhi, India
- [7] Beyou, E., Akbar, S., Chaumont, P., Cassagnau P.: Polymer Nanocomposites Containing Functionalised Multiwalled Carbon Nano Tubes: a Particular Attention to Polyolefin Based Materials, Universite de Lyon
- [8] Rogić A., Čatić, I., Godec, D.: Polimeri i polimerne tvorevine, Biblioteka polimerstvo, Zagreb, 2008.
- [9] <http://www.intechopen.com/source/html/16990/media/image2.png>, prosinac 2015.
- [10] <http://www.scielo.br/img/revistas/mr/2014nahead/a249013fig01.jpg>, prosinac 2015.
- [11] Bonalume B. C. F, Lebrão G. W, Luiz Rossi, J.: Funkcionalized carbon nanotubes for nanocomposites, 16th International Conference on Composite Structures, Porto 2011
- [12] Nanotehnologije – Ugljikove nanostrukture, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.
- [13] Govorčin Bajsić, E.: Toplinska analiza – predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [14] http://www.bim.fsg.ulaval.ca/uploads/RTEmagicC_DSG1_01.jpg, prosinac 2015.
- [15] Franz, M: Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.

-
- [16] Kumar, R.: Manufacturing of high performance polymer nanocomposites containing carbonnanotubes and carbon nanofibers using ultra sound assisted extrusion process, University of Akron, 2010.
- [17] Wetzel B. Rosso P., Hauptert F., Friedrich K.: Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms, Engineering Fracture Mechanics str. 2375–2398, 73 (2006)
- [18] Advanced composite materials, Navy environmental health center, 2513 – 2617, 1991.
- [19] Košak, J., Bilalbegović, G.: Struktura jednostjenčanih ugljikovih nanocjevčica, Matematičko-fizički list, LIII 1, str. 20., Rijeka, 2002.-2003.